



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

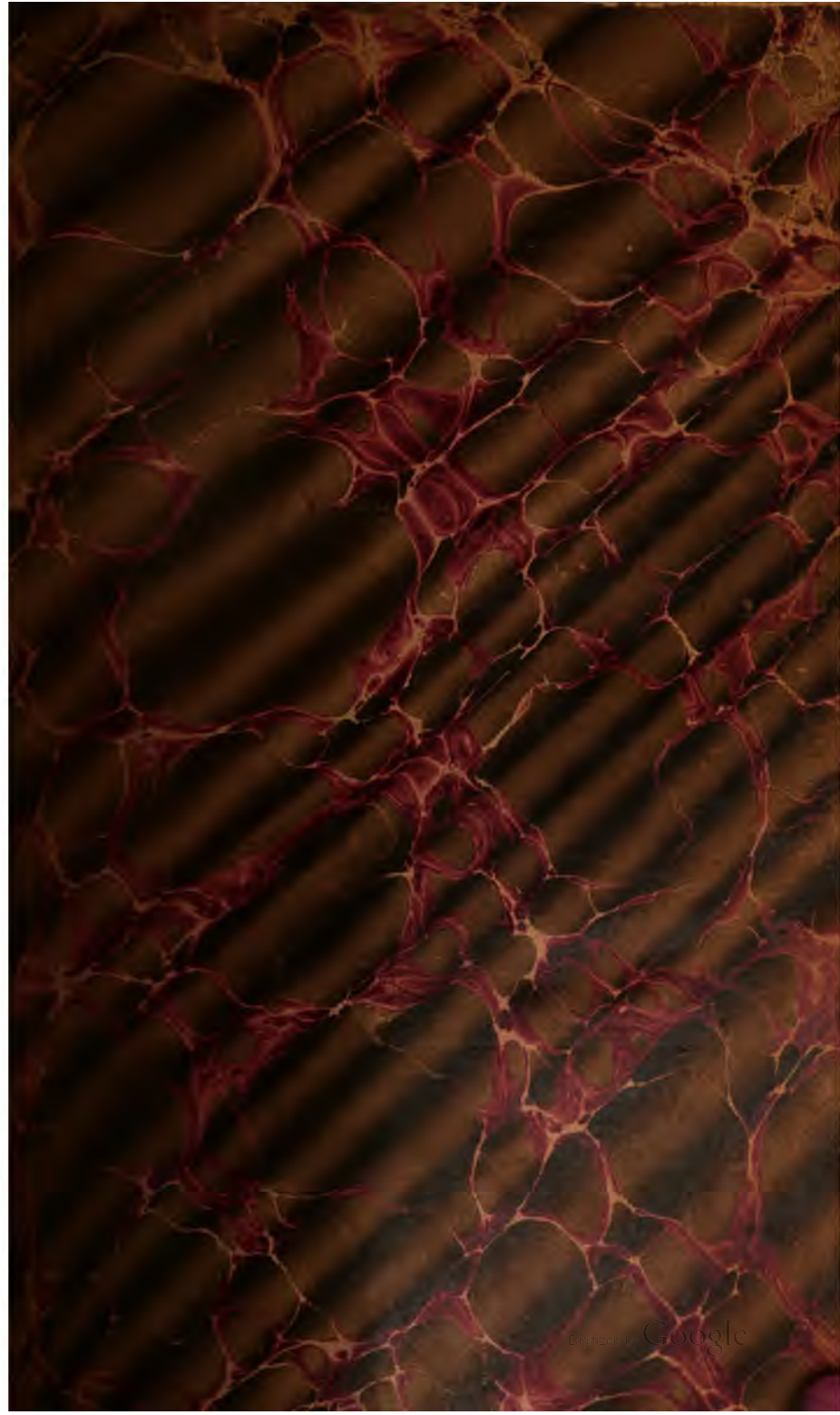


8 3 850 022

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received *May*, 1891

Accessions No. *43591* Shelf No.



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, W. GEHSNER DE CONINCK
ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER, TH. SCHNEIDER,
C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, A. BUISINE, P. BUISINE, CH. CLOEZ,
E. EHLMANN, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE.

Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.

ANNÉE 1889

1^{re} SÉRIE. — TROISIÈME SÉRIE. TOME I.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
420, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1889

57
57
E
Chem.
Library

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. ADAM	P. A.	MM. A. FERNBACH	A. FB.
G. DE BECHI	G. DE B.	CH. FRIEDEL	CH. F.
L. BOURGEOIS	L. B.	E. GRIMAU	E. GR.
L. BOUVEAULT	L. BV.	W. ŒCHSNER	W. Œ.
A. BUISINE	A. B.	F. REVERDIN	F. R.
P. BUISINE	P. B.	X. ROCQUES	X. R.
P.-T. CLÈVE	P.-T. C.	O. SAINT-PIERRE	O. S. P.
CH. CLOEZ	CH. C.	G. SALET	G. S.
EHRMANN	E.	TH. SCHNEIDER	T. S.
AD. FAUCONNIER	AD. F.	ED. WILLM	ED. W.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

43591

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie.	Journ. prakt. Ch.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. N.
American Journal of science.	Am. J. of sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1888.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres résidents :

MM. G. POULENC, ANNAVON, MOTTE, PAUPELIN, LACHAUD.

Sont proposés pour devenir membres :

M. BOULLIER, pharmacien, 135 *bis*, boulevard Montparnasse, présenté par MM. RIGAUD et DIRVELL.

M. MONAVON, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et HANRIOT.

M. KAHLBAUM, privat docent à l'Université de Bâle, présenté par MM. OSSIPOFF et FRIEDEL.

M. FRANCISCO FERREIRA ROQUETTE, ingénieur des mines, professeur de minéralogie à l'École polytechnique de Lisbonne, présenté par MM. Friedel et Silva.

M. EMILIO DIAS, membre correspondant de l'Académie des sciences de Lisbonne, ingénieur de la Compagnie du gaz de Lisbonne, présenté par MM. Friedel et Silva.

M. EDUARDO BURNAY, professeur de zoologie à l'École polytechnique de Lisbonne, membre du Conseil de santé, présenté par MM. Friedel et Silva.

M. GORGEU expose les résultats de l'action de l'air et du chlore sur le protoxyde et le carbonate de manganèse et les sels de manganèse dissous. Ses conclusions sont les suivantes : l'acide manganéux, au contact du protoxyde de manganèse en excès, produit

le manganite bibasique $\text{MnO}^2, 2\text{MnO}$; en présence d'un excès de carbonate, c'est le manganite acide MnO^2, MnO ; enfin son action sur les sels de manganèse à acides énergiques, maintenus neutres, donne naissance à des manganites, $4\text{MnO}^2, \text{MnO}$ ou $5\text{MnO}^2, \text{MnO}$.

MM. G. BOUCHARDAT et LAFONT, en traitant à 100° la terpine par un grand excès d'acide iodhydrique, ont transformé ce composé en un carbure qui a la composition du menthène et en possède les principales propriétés. Ils ont pu combiner ce menthène particulier avec le gaz chlorhydrique et former un dérivé monochlorhydrique qui paraît être identique à l'éther mentholchlorhydrique.

M. A. CARNOT indique un nouveau procédé de dosage de la lithine dans les eaux minérales, fondé sur la solubilité très faible du fluorure de lithium. La liqueur, débarrassée de la silice et des métaux alcalino-terreux, est additionnée de fluorure d'ammonium ; le précipité est converti en sulfate et pesé à cet état.

M. A. CARNOT propose de doser l'acide chromique au moyen de l'eau oxygénée, qui le convertit en sesquioxyde de chrome dans une solution étendue et froide ; à chaud et en dissolution ammoniacale, il y a, au contraire, transformation du sesquioxyde en chromate. La fin de la réaction est indiquée par la disparition de la teinte bleue. Les sels manganeux sont convertis par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en un précipité brun ayant pour formule Mn^6O^{11} , soit $5\text{MnO}^2, \text{MnO}$. Cette réaction peut être utilisée pour le dosage du manganèse par les méthodes volumétrique et pondérale ; mais, pour cette dernière, la liqueur doit être exempte de métaux alcalino-terreux. Le même réactif en présence d'ammoniaque convertit immédiatement les sels de cobalt en sels roséocobaltiques, tandis que les sels de nickel sont inaltérés. L'addition de potasse à la liqueur précipite donc le nickel à l'état d'oxyde, tandis que le cobalt reste en solution.

MM. A. COMBES et CH. COMBES ont obtenu, dans l'action de l'acétylacétone sur l'aldéhydate d'ammoniaque, une diacétyldihydrocollidine, fusible à 153° et distillant à 250° dans le vide.

M. ARNAUD a décrit récemment deux corps nouveaux cristallisés, l'ouabaïne et la strophantine, extraits, le premier du bois de l'acokanthera ouabaïo, le second des semences du strophantus kombé. Ces deux substances présentent une grande analogie au point de vue chimique, quoique provenant de deux apocynacées de genres différents. Le principe actif du strophantus glabre du Gabon est identique avec l'ouabaïne et non avec la strophantine.

MM. GRIMAUX et LERÈVRE ont préparé l'acétone dioxéthylée en traitant à froid l'éther éthoxacéto-éthoxacétique par la potasse aqueuse. C'est un corps huileux bouillant à 195°, à saveur sucrée ; c'est un réducteur énergique ; ils ont cherché à lui enlever les groupes éthyle pour obtenir la dioxycétone.

M. FRIEDEL présente une note de M. DELACRE sur l'action du zinc éthyle sur le méthylbenzoyle ; on obtient ainsi un liquide bouillant à 235° sous la pression de 30 millimètres.

Il réagit sur l'hydroxylamine, absorbe le brome et, par une nouvelle action du zinc éthyle, donne la triphénylbenzine.

M. BIDET envoie une note sur les dérivés de la benzine obtenus avec un produit exempt de thiophène. La mononitrobenzine est incolore, et reste telle même quand on l'expose à la lumière. L'aniline que l'on en dérive a une teinte légèrement ambrée qui ne s'est pas modifiée pendant trente jours d'exposition à l'air et à la lumière. Le phénol préparé avec cette même benzine est incolore et ne se colore pas en rouge au contact de l'air.

L'addition d'une trace de mononitrothiophène à la nitrobenzine pure lui communique les propriétés attribuées à la nitrobenzine ordinaire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Fabrication de l'iodoforme ; par MM. H. SUILLIOT et H. RAYNAUD.

Nous nous sommes proposé de préparer industriellement l'iodoforme par l'acétone et de recueillir, dans le produit, tout l'iode employé.

La réaction de l'iode sur l'acétone, en présence d'un excès d'hydrate alcalin, a été indiquée, depuis longtemps, comme un moyen de dosage, par le poids de l'iodoforme, des petites quantités d'acétone que l'alcool méthylique rectifié renferme encore.

Une molécule d'acétone et 6 d'iode fournissent une molécule d'iodoforme ; la moitié de l'iode passe à l'état d'iodure.

Ce moyen ne pouvait donc pas nous conduire à notre but.

Supposant que, dans l'action de l'iode sur l'hydrate de soude, il se produit de l'hypo-iodite et que ce dernier agit sur l'acétone pour donner naissance à l'iodoforme, nous avons pensé que nous pourrions obtenir le même résultat par un hypochlorite ajouté à un iodure.

L'expérience nous a confirmés dans cette hypothèse.

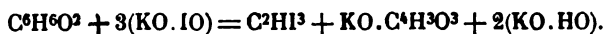
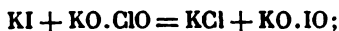
Nous avons observé les faits suivants :

Si nous dissolvons, dans l'eau, une molécule d'acétone = 58, et 3 d'iodure de potassium = 498, nous recueillons, après l'action de l'hypochlorite de soude, ajouté en léger excès, une molécule d'iodoforme = 394.

Il n'y a pas production de chloroforme ni d'iodate.

Dans le résidu, nous avons trouvé de l'acétate alcalin et de l'hydrate.

Nous croyons qu'on peut représenter la réaction par les équations suivantes :



Voici comment nous procédons :

Une dissolution renferme 50 parties d'iodure de potassium, 6 parties d'acétone et 2 parties d'hydrate de soude dans un ou deux litres d'eau froide.

On y verse, goutte à goutte, en agitant de l'hypochlorite de soude en solution étendue.

Immédiatement l'iodoforme se produit, s'agglomère rapidement et se précipite.

De nouvelles additions d'hypochlorite de soude font naître de nouveau un précipité d'iodoforme jusqu'à ce que toute l'acétone ou tout l'iodure ait disparu.

Ces rendements sont très voisins du rendement calculé.

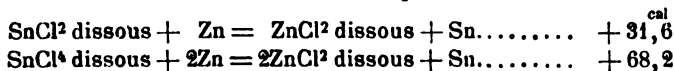
La précipitation entière de l'iode n'est pas entravée par la présence, dans les dissolutions iodurées, des sels alcalins neutres les plus divers, même en grande quantité. Ce fait nous a permis d'appliquer notre mode de procéder au traitement des sodes de varech et c'est ainsi que, depuis six mois, nous produisons industriellement l'iodoforme.

Nous éloignons d'abord les sulfures, sulfites, etc., que les lessives de soude de varech peuvent renfermer. Après avoir dosé l'iode que ces lessives contiennent à l'état d'iodure, nous y ajoutons la quantité d'acétone équivalente. Enfin, nous introduisons peu à peu, en agitant, l'hypochlorite de soude jusqu'à cessation de précipité.

Après repos, les solutions salines sont décantées; elles ne renferment plus que des traces d'iode; par des évaporations successives on en extrait les divers sels potassiques à la manière ordinaire.

N° 2. — Sur l'étain ; par M. Léo VIGNON.

Si l'on plonge une lame de zinc dans une solution aqueuse d'un des chlorures d'étain, ce dernier métal est précipité par le zinc suivant les relations thermochimiques connues :



L'étain déplacé par le zinc dans ces conditions possède des propriétés spéciales, qui n'avaient pas été signalées jusqu'à présent. J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique les résultats qui m'ont été donnés par l'étude de cette question.

On a préparé une solution de 100 grammes de chlorure stanneux pur et cristallisé ($\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) dans 2 litres d'eau distillée, et l'on a plongé dans ce liquide deux lames minces de zinc pesant 8 grammes environ. Le mélange a été abandonné à lui-même ; après vingt-quatre heures, on a recueilli l'étain cristallisé, on l'a lavé complètement sur un tamis fin, sous un courant d'eau distillée ; finalement, on l'a essoré et séché entre des doubles de papier buvard.

Cet étain n'est pas susceptible d'être fondu ; chauffé dans une capsule de porcelaine, au contact de l'air, il brûle comme de l'ama-dou, en laissant suinter parfois quelques globules d'étain métallique. Porté au rouge pendant deux heures, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'acide carbonique, il se résout en une infinité de petits globules d'étain métallique, mélangés d'une poudre grise. Il est facile de séparer par lévigation les globules, qui sont fusibles et semblables à l'étain normal, de la poudre grise, qui brûle avec énergie quand on la chauffe au contact de l'air. Ces phénomènes donneraient à penser à un état allotropique de l'étain : une étude approfondie montre que cette interprétation serait erronée.

Tout d'abord, j'ai constaté que toutes les solutions d'étain ne laissent pas déposer, par l'action du zinc, de l'étain infusible, et j'ai dû chercher à préciser dans quelles conditions on obtient cette modification de l'étain.

La nature des solutions d'étain employées, de même que leur concentration, semble ne pas avoir d'influence : c'est ainsi que le chlorure stanneux, le chlorure stannique, en solutions aqueuses, fournissent de l'étain au même état. Par contre, l'acidité ou la neutralité (1) des liqueurs ont une influence capitale. Le chlorure

(1) J'entends parler de la neutralité chimique et non pas de la neutralité par

stanneux, le chlorure et l'oxyde stannique, l'acide métastannique, dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, laissent déposer de l'étain, qui, après purification, se montre fusible et semblable en tous points à l'étain normal. Avec les solutions de chlorure stanneux ou stannique, chimiquement neutres, ne renfermant pas d'acide, on obtient, au contraire, de l'étain infusible.

On observe, toutefois, que la modification de l'étain n'est jamais immédiate : dans toutes les liqueurs, l'étain recueilli un quart d'heure après le commencement de la réaction est normal et fusible. C'est peu à peu, pendant la dessiccation des cristaux d'étain, à la température ordinaire ou à 100°, que l'étain se modifie de plus en plus, au point de perdre la fusibilité et de devenir combustible comme de l'amadou. Cette transformation est d'autant plus rapide que l'étain provient de liqueurs dont la composition se rapproche le plus de la neutralité chimique.

Au bout de quelques heures, l'étain déposé dans des solutions de chlorures d'étain cristallisés, sans excès d'acide, est complètement modifié. L'étain provenant de solutions de chlorures fortement acides se transforme également, mais avec beaucoup plus de lenteur. On a observé, dans un cas, de l'étain cristallisé qui était demeuré normal après un mois.

Pour déterminer à quelle cause doit être attribuée cette modification des propriétés fondamentales de l'étain, on a fait les essais suivants.

La densité de l'étain modifié, déterminée avec de grandes précautions sur plusieurs échantillons plus ou moins combustibles, a été trouvée comprise entre 6,910 et 7,198 à 15°.

L'examen microscopique a montré que l'étain infusible est formé, le plus souvent, de belles dendrites très divisées ; l'étain normal se présentant, au contraire, en masses compactes de cristaux aiguillés.

A l'analyse, par transformation en acide métastannique au moyen de l'acide nitrique, on a trouvé, dans quatre échantillons d'étain modifié :

Sn 0/0.....	97.3	96.2	96.1	96
-------------	------	------	------	----

En examinant au microscope la poudre grise provenant du chauffage au rouge, dans un courant d'acide carbonique, de l'étain modifié, on l'a vue formée de masses spongieuses grisâtres, à éclat métallique faible, recouverte d'une couche pulvérulente jaunâtre ayant l'aspect du protoxyde d'étain.

rapport aux indicateurs colorés, qui ne peut être obtenue avec les solutions aqueuses des chlorures d'étain.

En calcinant, au contact de l'air, de l'étain modifié parfaitement sec, on a trouvé que l'augmentation de poids était de 12,99 pour 100. Or SnO , pour sa transformation en SnO_2 , absorbe 13,50 d'oxygène pour 100.

L'étain modifié est complètement soluble, avec dégagement d'hydrogène, dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'ensemble de ces caractères nous permet d'affirmer que l'étain modifié, infusible, est un mélange d'étain métallique et de protoxyde d'étain anhydre. Les teneurs en étain que nous avons trouvées s'appliquent à des mélanges en proportions suivantes :

	Sn %.	SnO %.
I.....	77.5	22.5
II.....	68.3	31.7
III.....	67.5	32.5
IV.....	66.6	33.4

Comme conclusion de ces recherches, nous pouvons formuler les deux propositions suivantes :

1° L'étain déposé, par l'action du zinc, des solutions chimiquement neutres des chlorures stanneux ou stanniques, est très oxydable ; exposé à l'air, à la température ordinaire, il contient, au bout de quelques jours, une quantité de protoxyde d'étain anhydre égale au quart ou au tiers de son poids.

Cette oxydation paraît devoir être attribuée à l'état de division de l'étain : ce métal, déposé des solutions neutres, cristallisant en dendrites, présente à l'oxygène une large surface. Celui qui provient au contraire des solutions acides soit que sa surface ait pour un même poids une valeur moindre, soit qu'une partie de l'hydrogène dégagé pendant la réaction ait constitué une sorte de gaine gazeuse réductrice qui le protège de l'oxydation, s'oxyde également, mais avec une vitesse relativement peu considérable.

Dans tous les cas, il faut noter que, chimiquement, l'étain s'oxyde à la température ordinaire ; et si ce phénomène a été jusqu'à présent méconnu, c'est qu'on a observé que l'étain métallique ordinaire demeurerait en apparence inaltéré sous l'action de l'air. En réalité, il n'est pas douteux que le métal doive se recouvrir d'une mince couche de protoxyde d'étain anhydre, adhérant sans solution de continuité au métal sous-jacent, et le préservant ainsi de toute oxydation ultérieure.

2° Une quantité relativement peu considérable de protoxyde d'étain anhydre, répartie à la surface de l'étain métallique cristallisé, suffit à le rendre infusible. En chauffant cet étain partielle-

ment oxydé, au contact de l'air, il brûle sans fondre ; dans un courant de gaz inerte, ces globules se forment et subsistent à l'état isolé, sans se réunir en culot. Il y a là un phénomène analogue à celui que présente le mercure, qui reste divisé, sans se réunir en une masse unique, lorsqu'il renferme certaines impuretés.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

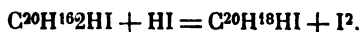
N° 3. — Transformation du terpillène en un menthène ;
note de **MM. G. BOUCHARDAT et J. LAFONT.**

Nous avons fait agir à la température de 100° pendant quinze heures, sur de la terpène $C^{20}H^{16}, 3H^2O^2$, 20 fois environ son poids d'acide iodhydrique aqueux, saturé à 0°. Il se forme immédiatement du diiodhydrate de terpillène cristallisé $C^{20}H^{16}, 2HI$, identique avec le diiodhydrate d'essence de térébenthine ; dès que la température s'élève, ce composé se liquéfie, forme une couche plus légère ; il y a mise en liberté d'iode et par suite fixation d'hydrogène sur la matière organique. L'opération peut s'effectuer en vases ouverts au bain-marie.

Les quantités d'hydrogène mises en réaction, varient entre 1, 3 et 2 équivalents pour 1 équivalent de terpène, les durées de l'opération variant entre 2 et 24 heures et les proportions d'acide employé, de 16 à 60 fois le poids de terpène (1 gr.)

HI.	T.	1 livre.	H.
8 ^{cc}	2 ^h	0,932	1,3
12	10	1,021	1,5
20	24	1,263	1,9
30	24	1,390	2,1

Ces différences tiennent surtout à ce que, à côté de la réaction principale, qui paraît s'effectuer très rapidement et que l'on peut représenter par la relation



il se produit une polymérisation partielle du terpillène, formation de diterpillène $C^{40}H^{32}$, qui fixe plus lentement de l'hydrogène.

Le produit principal est un composé iodé isomérique, sinon identique, avec l'éther menthol-iodhydrique $C^{20}H^{19}I$.

Il n'est pas possible de l'isoler du diterpillène ; il se décompose à basse température en iode, acide iodhydrique et carbures divers. Nous l'avons transformé en un dérivé stable $C^{20}H^{18}$, en traitant le mélange huileux, provenant de l'action de l'acide iodhydrique sur la terpène, et débarrassé de l'iode libre et de l'excès d'acide, par

une solution chauffée à 100° d'acétate de potasse dans l'alcool. Il se dépose de l'iodure alcalin.

Le produit précipité par l'eau est constitué par une huile plus légère que l'eau très aromatique. Il se sépare en deux fractions. L'une, bouillant de 210 à 225° sous une pression réduite à 3 centimètres de mercure, n'est autre que du diterpilène $C^{40}H^{32}$ plus ou moins mélangé de divers hydrures $C^{40}H^{34}$, $C^{40}H^{36}$ à points d'ébullition très voisins.

La seconde fraction, la plus intéressante, bout régulièrement entre 167 et 170° sous la pression normale, c'est-à-dire environ 8° plus bas que le terpilène. Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{18}$.

	I.	II.
Matière	0,257	0,312
CO ₂	0,816	1,088
HO	0,303	0,405

d'où l'on déduit :

			$C^{20}H^{18}$.
C 0/0	86,59	86,76	86,9
H 0/0	13,09	13,15	13,05

La densité de vapeur correspond à cette formule. Sa densité à l'état liquide et à 0° est de 0,837.

Poids du produit à 0°	1,756
Poids de l'eau	2,098

$$D_0 = 0,837.$$

Un peu plus faible de 0,02 que celle du terpilène et ses isomères à même point d'ébullition.

Il fixe, mais lentement, les hydracides. Cette réaction le distingue de suite du terpilène $C^{20}H^{16}$ de composition très voisine de la sienne. Ce terpilène fixe immédiatement et à froid deux molécules d'acide chlorhydrique en se transformant en dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$, solide, fusible vers 50°. Le nouveau carbure ne se combine que très lentement à froid à l'hydracide. Cette transformation s'effectue complètement quand on maintient à 100° pendant 10 heures le carbure $C^{20}H^{18}$ avec 6 à 8 fois son volume de solution chlorhydrique saturée à 0°. Mais il n'y a jamais qu'une molécule d'hydracide fixée. Le monochlorhydrate formé est un liquide huileux, d'odeur agréable, qui ne se solidifie pas, même à -60°. Il est plus léger que l'eau. Il distille sans altération de 105 à 110° sous 3 centimètres de pression.

On ne peut le distiller sous la pression normale, car il se dé-

compose dès la température de 150 à 160° en acide et carbure qui passe entraîné par le gaz, avec lequel il ne se recombine que lentement. Sa composition répond à la formule $C^{30}H^{18}Cl$.

	Matière.....	0,276
	AgCl.....	0,217
d'où	Cl 0/0	19.72
	Théorie.....	20.34

Les alcalis le détruisent en régénérant un carbure $C^{30}H^{18}$ et sans qu'il y ait formation appréciable de composé oxygéné. La densité de vapeur ne peut en être prise à cause de sa facile destruction par la chaleur. Il présente une composition identique à celle de l'éther mentholchlorhydrique obtenu par Oppenheim dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le menthol $C^{30}H^{30}O^2$, ou camphre de menthe. Toutes ses propriétés concordent avec celles du dérivé du menthol.

Le carbure qui lui a donné naissance semble donc isomérique, sinon identique, avec le menthène d'Oppenheim.

Il résulterait de ces recherches que le menthol naturel devrait être rattaché à la série du terpilène. Ce menthol $C^{30}H^{18}O^2$ présente d'ailleurs avec le terpilénol $C^{30}H^{18}O^2$, ou monohydrate de terpilène des relations de composition comparables à celles qui unissent à l'alcool allylique $C^6H^6O^2$ l'alcool propylique $C^6H^8O^2$.

N° 4. — Identité du principe actif du strophantus glabre du Gabon avec l'ouabaïne ; par M. ARNAUD.

J'ai décrit, il y a quelque temps deux corps cristallisés : l'ouabaïne $C^{30}H^{46}O^{12}$ et la strophantine $C^{31}H^{48}O^{12}$, dont les formules ont été déduites de leur analyse élémentaire et de celle de leurs composés barytiques. L'ouabaïne provient du bois de l'acotanthera ouabaïo, et la strophantine, des semences du strophantus Kombé. Ces deux plantes appartiennent, du reste, à l'importante famille des Apocynacées.

J'ai montré combien était grande l'analogie de ces deux substances tant par leur composition élémentaire, leurs propriétés générales, que par leur action physiologique en tous points semblable.

J'apporte aujourd'hui un argument de plus en faveur de cette manière de voir ; je viens de retrouver l'ouabaïne dans les semences du strophantus glabre du Gabon. Je n'entrerai pas ici dans les détails de préparation de l'ouabaïne au moyen des graines du strophantus glabre ; qu'il me suffise de dire qu'elle est absolu-

ment identique, quelle que soit son origine, elle possède le même point de fusion, 185°; la même quantité d'eau de cristallisation, 17,50 0/0; la même solubilité, enfin la même forme cristalline caractéristique; des lamelles rectangulaires excessivement minces.

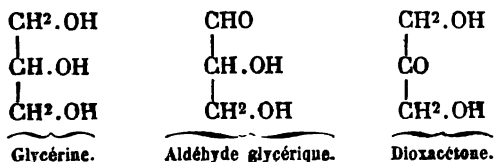
La toxicité du strophantus glabre est donc due à la présence de l'ouabaïne.

Je crois devoir faire remarquer que MM. Hardy et Gallois ont signalé un principe cristallisé contenu dans le strophantus glabre, principe qu'ils ont appelé strophantine; mais comme ils n'en ont pas fait l'étude chimique, faute de produit, je crois, il me paraît préférable de conserver le nom d'ouabaïne, sous lequel j'ai décrit ce corps précédemment, d'autant plus que j'ai attribué le nom de strophantine au principe actif du strophantus Kombé.

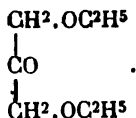
Je poursuis en ce moment l'étude des produits de dédoublement de ces glucosides sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'eau acidulée. J'ai déjà constaté que l'ouabaïne est un éther de l'isodulcite, tandis que la strophantine fournit du glucose dans les mêmes conditions de dédoublement.

N° 5. — Sur l'acétone dioxéthylée; par MM. E. GRIMAUX
et L. LEFÈVRE.

La théorie fait prévoir l'existence de deux corps isomères dérivant de la glycérine par perte d'hydrogène, l'aldéhyde glycérique et la dioxacétone :

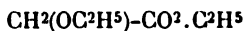


L'un de nous (1) a obtenu l'aldéhyde glycérique en oxydant la glycérine par le noir de platine, et a montré qu'elle constitue un véritable sucre ayant la propriété de fermenter sous l'influence de la levure de bière. Nous avons cherché à obtenir la dioxacétone pour savoir si elle possède également la propriété d'un sucre fermentescible. Nous avons pu isoler son dérivé dioxéthylé :



(1) E. GRIMAUX, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1887, t. 104, p. 1276, et t. 105, p. 1175.

Pour obtenir ce corps, nous nous sommes adressés à l'éther éthoxacéto-éthoxacétique qui se produit dans l'action du sodium sur l'éthoxacétate (éthylglycollate) d'éthyle, de la même façon que l'éther acétylacétique prend naissance aux dépens de l'éther acétique.



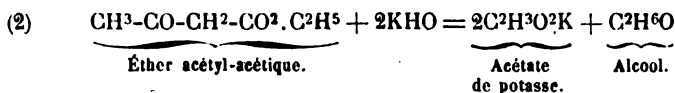
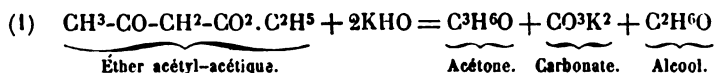
Éthoxacétate d'éthyle.



Éthoxacéto-éthoxacétate d'éthyle.

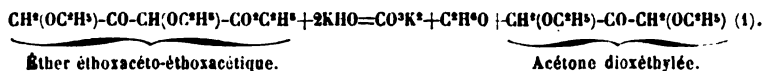
On voit que ce dernier corps représente l'éther acétylacétique $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}_5$, dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes (OC^2H_5) .

L'éther acétylacétique subit, sous l'influence des alcalis, deux ordres de décomposition ; d'une part, il se dédouble en acétone, alcool et acide carbonique ; d'autre part, il donne seulement de l'alcool et de l'acétate :



Ces deux réactions qui se produisent simultanément se font en proportions inégales avec les composés analogues à l'éther acétylacétique : pour quelques-uns, la réaction 2 domine presque exclusivement, et il ne se forme pas d'acétone ou il ne s'en forme qu'en très petite quantité.

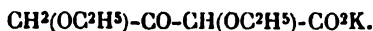
Si l'éther éthoxacéto-éthoxacétique se dédoublait dans le sens de l'équation 1, il devrait fournir de l'alcool, du carbonate de potasse et de l'acétone dioxéthylée :



Après de nombreuses tentatives, nous avons réussi à opérer le dédoublement dans ce sens et à obtenir l'acétone dioxéthylée. Le procédé qui nous a donné les meilleurs rendements consiste à laisser en contact à froid, pendant quarante-huit heures, l'éther

(1) L'éther éthoxacéto-éthoxacétique découvert par Geuther a été étudié par M. Conrad qui a essayé de le dédoubler par l'eau de baryte et a obtenu seulement de l'éthylglycollate (éthoxacétate) de baryum.

éthoxacéto-éthoxacétique avec une quantité calculée de potasse étendue (à 2 1/2 pour 100) de manière à saponifier simplement l'éther et à le transformer en sel de potasse correspondant :



On neutralise alors exactement par l'acide sulfurique, pour mettre en liberté l'acide, qui se décompose presque aussitôt avec dégagement d'acide carbonique. On agite à plusieurs reprises la solution aqueuse avec de l'éther. Après distillation de celui-ci, on obtient un liquide qui constitue l'acétone dioxéthylée presque absolument pure. Le liquide passe presque entièrement entre 193-196°, surtout vers 195°; un sixième environ distille entre 196 et 200°. Le rendement en produit peut être de 20 à 25 0/0 de l'éther éthoxacéto-éthoxacétique mis en réaction. La portion recueillie entre 193-196° a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ (1).

La dioxéthylacétone $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3.\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ est un liquide incolore,

d'une odeur aromatique, d'une saveur tout à la fois chaude et sucrée, distillant vers 195°. Sa densité est de 0,980 à 17°,8.

Sa densité de vapeur prise par la méthode d'Hofmann dans la vapeur de toluidine est de 4,95 (théorie : 5,05 pour la formule $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$). Elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther, assez soluble dans l'eau et distille avec la vapeur d'eau. Elle s'échauffe fortement avec le bisulfite de soude et s'y dissout en donnant une combinaison très soluble qui cristallise difficilement. Elle réduit énergiquement la liqueur cupro-potassique; son pouvoir réducteur est beaucoup plus considérable que celui d'un même poids de glucose. A chaud, elle réduit l'azotate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir; elle colore la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium en solution alcoolique a fourni un peu d'un corps bouillant à 190°, qui paraît être

Analyses.	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$.
	I.	II.	
(1) C.....	58.10	57.30	57.54
H.....	9.44	9.57	9.59
O.	"	"	32.87
			100.00

la diéthylène de la glycérine, dont elle possède la saveur, mais la difficulté d'obtenir de grandes quantités d'acétone dioxéthylée ne nous a pas permis jusqu'à présent, de compléter l'étude de cette réaction et d'isoler assez de diéthylène glycérique pour la transformer en glycérine.

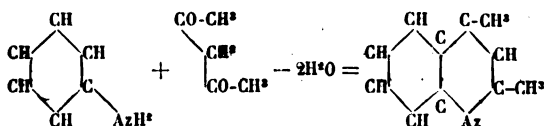
Chauffée à 200° avec de l'anhydride acétique, l'acétone dioxéthylée fournit de l'acétate d'éthyle et un produit noir que nous avons essayé de saponifier par l'eau pour en retirer la dioxacétone; mais la plus grande partie du produit est altérée par la haute température de la réaction. La saponification par l'eau de l'acétate qui a pu se former laisse surtout des matières noires insolubles; la solution aqueuse fortement réductrice ne renferme que des traces de dioxacétone. En partant de 5 grammes d'acétone dioxéthylée, nous avons eu une solution aqueuse qui n'a fourni que 6 centimètres cubes d'acide carbonique sous l'influence de la levure de bière.

L'acétone dioxéthylée ne prend pas naissance par l'action à froid de l'éthylate de sodium sur la dichloracétone symétrique, il se fait une vive réaction qui donne naissance à des matières résineuses brunes, insolubles dans l'eau.

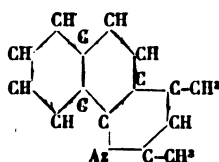
L'acétone dioxéthylée représente, comme on le voit, une fonction mixte dont on ne connaît pas d'analogues; elle est tout à la fois acétone et éther éthylique d'un glycol bi-primaire.

N° 6. — Sur des synthèses de bases hydropyridiques ;
par MM. Alphonse et Charles COMBES.

L'un de nous a montré dans plusieurs mémoires précédents que l'action de l'acétylacétone et de ses homologues fournissait un moyen particulièrement rapide et commode d'obtenir des dérivés quinoléiques. Les résultats que fournit la méthode qu'il a décrite montrent que toutes les synthèses qu'on peut effectuer au moyen de la réaction de M. Skraup peuvent également s'obtenir en partant de l'acétylacétone, et qu'on peut en outre obtenir des séries de bases quinoléiques portant des chaînes latérales en position β dans le noyau pyridique. Nous rappellerons que la réaction de l'aniline sur l'acétylacétone fournit l' $\alpha\gamma$ diméthyl quinoléine suivant l'équation :



Avec les naphtylamines, on obtient des naphto-quinoléines :



Avec les diamines aromatiques telles que la toluylène diamine, on obtient des phénanthrolines; enfin, en appliquant cette même méthode aux benzidines, on obtient des bases diquinoléiques.

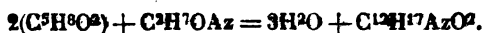
Nous nous sommes demandé si on ne pourrait pas obtenir des bases pyridiques ou hypopyridiques par une réaction analogue. Pour faire cette tentative, nous sommes partis de l'aldéhyde ammoniacal que nous avons fait réagir dans la proportion de 1 molécule pour 2 d'acétylacétone. L'aldéhyde ammoniacal est peu soluble dans l'acétylacétone, et à froid il ne paraît se produire aucune réaction.

Si l'on chauffe doucement au bain-marie, les cristaux d'aldéhyde ammoniacal se dissolvent lentement, et la liqueur prend une consistance sirupeuse; par refroidissement, rien ne se dépose. On chauffe alors au bain-marie pendant une heure environ, et on laisse la masse fluide se refroidir; elle ne tarde pas à se transformer en un produit solide, à peine souillé par une matière visqueuse légèrement brune; on constate en même temps qu'il s'est séparé de l'eau.

Les cristaux sont dissous dans l'alcool, et la solution abandonnée à l'évaporation spontanée, ne tarde pas à laisser déposer des cristaux d'un joli jaune clair, qui présentent la forme de prismes hexagonaux, agissant vivement sur la lumière polarisée, et éteignant dans le sens de leur longueur; ces cristaux fondent à 153°, en un liquide transparent, et distillent à 250° dans le vide; ils sont insolubles dans l'eau; soumis à l'analyse ils ont donné les résultats suivants :

		Théorie pour $C^{12}H^{17}AzO^2$.
C.....	69.29	69.51
H.....	8.29	8.21

ils répondent donc à la formule $C^{12}H^{17}AzO^2$ et la réaction qui leur a donné naissance s'écrit :

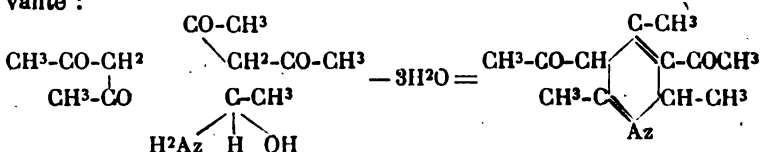


Cette matière présente les caractères d'une base hypopyridique ;

elle est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, qui, par évaporation, fournit un chlorhydrate bien cristallisé qui se décompose sans fondre au-dessus de 250°. En solution très concentrée, ce chlorhydrate donne, avec le chlorure d'or, un chloraurate très instable, qu'une légère élévation de température décompose immédiatement.

Le chloroplatinate est, lui aussi, peu stable, et sa solution dans l'eau se décompose facilement à l'ébullition.

Il est facile de se rendre compte du mécanisme de la réaction qui fournit cette nouvelle base; il est exprimé de la façon suivante :



Notre nouvelle base serait donc une dihydrodiacétylcollidine; il est facile de concevoir que la réaction s'applique aux diverses aldéhydes et diacétones.

On voit donc que les réactions que nous avons indiquées permettent de faire synthétiquement des dérivés d'une chaîne fermée quelconque renfermant un seul atome d'azote, sauf les dérivés du pyrrol, pour lesquels nos recherches ne sont pas terminées.

On sait que la phénylhydrazine fournit directement avec l'acétylacétone un diméthylphénylpyrazol; nous espérons montrer prochainement que les autres groupements à deux atomes d'azote peuvent également s'obtenir avec facilité.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des sciences.)

N° 7. — Réclamation de priorité au sujet du procédé de M. l'abbé Godefroy: sur la désinfection des flegmes alcooliques par hydrogénation par M. Laurent NAUDIN.

J'ai décrit, en 1881, dans le *Bulletin de la Société*, un procédé industriel de désinfection des flegmes alcooliques par *hydrogénation* à l'aide de métaux, d'amalgame de métaux alcalins, de couples électrolytiques (zinc-cuivre, fer-cuivre, etc.), décomposant l'eau à la température ordinaire. J'ai insisté tout particulièrement sur l'importance pratique du couple zinc-cuivre (1).

Des modifications, suggérées par l'expérience d'une année dans la même usine, ayant été reconnues nécessaires, j'ai fait connaître,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 36, p. 273; 1881.

en 1883, les changements apportés, non au principe même de la méthode, dont l'usage avait consacré la valeur, mais à l'agencement des appareils et au détail des manipulations (1).

Au commencement de cette année, j'ai eu connaissance d'un travail fait par M. Godefroy sur la désinfection des flegmes par *hydro-oxygénation*, suivant l'expression même de l'auteur (2); travail qui n'est autre chose que la copie exacte de celui qui fut l'objet de mes communications à la Société.

Afin de bien délimiter mon droit de réclamation, je rappelle très succinctement que ma méthode consiste à former d'abord un couple zinc-cuivre par contact d'une solution de sulfate de cuivre avec du zinc, puis à verser sur ce couple électrique, ainsi constitué, les flegmes à désinfecter. Le liquide alcoolique, toujours acide et aqueux, commence par se désaciduler en présence du zinc; de l'hydrogène se dégage. Au bout d'un temps assez court, le milieu devient *neutre*; c'est à partir de ce moment que le couple travaille utilement en hydrogénant (par décomposition de l'eau) les corps réducteurs, cause principale de l'infection.

Dans des cas déterminés (flegmes de betteraves), l'action hydrogénante du couple zinc-cuivre était suivie d'une action simultanée d'oxydation et d'hydrogénation dans un voltamètre de forme spéciale actionné par un dynamo. D'où le nom d'*oxyhydrogénation* donné à cette partie de mon procédé, nom que M. Godefroy a cru devoir changer, à son profit, en celui d'*hydro-oxygénation*.

L'idée du couple zinc-cuivre, je l'ai déjà dit en 1881 et je le répète, n'est pas nouvelle (1803). Mais ce qui, sans conteste, devait être considéré comme nouveau, en 1880, c'était l'application du couple à la désinfection des alcools bruts. Sur ce point (l'hydrogénation), mes réserves sont claires et aussi générales que possible (3).

Quel peut être maintenant le procédé de M. Godefroy?

« ... Il consiste essentiellement, dit-il, dans l'emploi d'un mélange chimique à la fois hydrogénant et oxydant. Ce mélange renferme du zinc en poudre recouvert de cuivre, de la chaux ou tout autre alcali et un hypochlorite.

« Le zinc cuivré a déjà été employé seul, mais sous forme de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 39, p. 626; 1883.

(2) *Moniteur Quesneville*, p. 1391, novembre 1888; brevet Godefroy, n° 187526, décembre 1887.

(3) Brevets n° 138469, 1880; 139390, 1880; 140772, 1881.

lames et dans des conditions particulières difficiles à réaliser pratiquement.

« Le zinc en poudre est d'un emploi plus pratique ; son action hydrogénante est remarquable. On peut l'employer pur ou recouvert de cuivre par immersion dans le sulfate de cuivre ; il peut agir dans les deux cas, mais nous préférons l'emploi du zinc cuivré, sans cependant exclure celui du zinc pur.

« Le procédé opératoire suivi importe peu, pourvu qu'on introduise dans les flegmes et qu'on fasse agir successivement ou simultanément les substances précitées.

« On délaye la poudre de zinc dans un peu d'eau ; puis, tout en remuant, on ajoute une solution de sulfate de cuivre jusqu'à ce que le zinc en suspension, qui avait pris une couleur noire, commence à devenir brun. On laisse reposer, on décante, on lave deux ou trois fois à l'eau, puis on incorpore au mélange son poids de chaux éteinte et on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'on ait une bouillie suffisamment claire.

« On introduit cette bouillie dans les flegmes à raison de 100 à 120 grammes environ de zinc par hectolitre. On agite la masse à plusieurs reprises, et au bout d'un quart d'heure on ajoute 60 à 80 grammes environ de chlorure de chaux du commerce délayé dans une quantité d'eau suffisante ; on remue la masse et on distille. »

Il résulte de ce qui précède :

1° Que M. Godefroy fait usage, comme moi, pour le même but, d'un métal ou d'un couple *hydrogénant* associé ou non à un *oxydant*.

C'est en vain que, pour établir une différence sensible entre son mode opératoire et le mien, M. Godefroy invoquerait l'action spéciale exercée par la chaux dans son mélange.

La chaux, comme il est dit plus haut, joue le rôle du zinc pur, toujours en excès dans mon couple ; elle neutralise, avant toute action hydrogénante utile, les acides contenus par les alcools bruts avant rectification.

D'ailleurs, je relève dans le mémoire de M. Godefroy une phrase très claire qui prouve que M. l'abbé a parfaitement conscience de l'inutilité de la chaux dans son prétendu mélange :

« Avec des flegmes très impurs, dit-il, comme ceux que donnent les résidus de sucrerie, on peut mettre *d'abord* la poudre de zinc cuivrée *non mélangée* à la chaux, laisser réagir (1) un

(1) C'est-à-dire *hydrogéner*.

quart d'heure environ, neutraliser par addition de chaux (1), puis ajouter le chlorure de chaux. »

2° M. Godefroy voudrait-il établir une subtile distinction entre l'action hydrogénante du zinc *en poudre* cuivré et celle du même métal en copeaux, en lames, en grenailles, etc., également cuivré ?

L'action chimique, dans les deux cas, est identique ; le fait est de toute évidence.

Il m'importe cependant d'établir sur ce point spécial, avec plus de netteté encore s'il est possible, mon droit de priorité.

Que M. Godefroy relise avec quelque attention mes publications à ce sujet (2) dont il n'a pas saisi toute la généralité, il y verra que je me suis prudemment gardé de parler d'une forme *quelconque* à donner au zinc, certain que dans l'avenir on chercherait à amener la confusion. Que M. Godefroy le sache bien, toutes les formes à donner au couple ont été d'abord essayées au laboratoire, et ce n'est qu'après de longs et dispendieux tâtonnements, sur d'énormes quantités de flegmes, dans l'usine de M. Boulet, à Bapeaume-lès-Rouen, que j'ai fait choix du zinc en lames ondulées.

3° Que M. Godefroy ne cherche pas non plus, comme il le paraît, à donner le change sur le mot *électrolyse*.

L'électrolyse ici est la cause et non l'effet. L'effet utile cherché, c'est l'*hydrogénation*, qu'elle se fasse ou non par voie électrolytique, et j'ajouterai, pour être complet, qu'elle soit suivie d'une oxydation ou simultanée avec elle.

M. Godefroy n'étant pas l'auteur du procédé de désinfection des alcools par *hydrogénation*, que lui reste-t-il donc à revendiquer ? L'action de l'hypochlorite de chaux mélangé de chaux ; mais il avoue lui-même que « l'hypochlorite de chaux, dont les propriétés oxydantes sont bien connues, a déjà été employé seul ou associé à la chaux pour le traitement des flegmes ; mais dans l'un et dans l'autre cas il donne ordinairement naissance à des produits odorants que l'on retrouve partiellement dans l'alcool distillé ».

Conclusion. — Le procédé, soi-disant nouveau, de M. Godefroy se compose de deux parties :

La première, l'*hydrogénation*, qui ne lui appartient pas ; la seconde, l'*oxydation par les hypochlorites en présence de la chaux*, qui, de l'aveu même de l'auteur, est essentiellement défectueuse.

(1) Neutraliser quoi ? Lorsque l'addition de chaux se fait, les flegmes sont déjà neutralisés par le zinc et l'oxyde de zinc (luthie).

(2) Brevet n° 136468, 30 août 1880.

N° 8. — Réponse à M. L. Naudin ; par M. GODEFROY.

Le procédé de désinfection des flegmes d'industrie que j'ai fait breveter le 12 décembre 1887 repose sur l'emploi d'un mélange chimique hydro-oxygénant.

Le mélange que je propose renferme de la poudre de zinc (gris de zinc) cuivrée et de l'hypochlorite de chaux. Ce mélange est introduit dans la chaudière même, il agit avant et pendant la rectification. C'est un procédé chimique.

MM. Naudin et Schneider n'ont jamais revendiqué l'emploi d'un mélange chimique hydro-oxygénant.

Dans leurs brevets successifs, ils parlent constamment de l'hydrogénation et de l'oxydation par un courant électrique et leur procédé est désigné par eux-mêmes sous le nom de : *Désinfection des alcools mauvais goût par électrolyse*, c'est un procédé physique.

Toutefois, dans un brevet d'addition du 1^{er} juin 1881, ils ajoutent que l'on peut remplacer l'oxydation électrolytique par des oxydants chimiques ; mais, et c'est là le point important, ils croient si peu à l'existence et à la possibilité d'un mélange chimique hydro-oxygénant, qu'ils ont soin d'ajouter que le traitement oxydant doit toujours être *consécutif* ou *précéder* l'hydrogénation, ce sont les termes mêmes qu'ils emploient.

Il aurait été difficile, en effet, à ces messieurs, d'hydrogéner et d'oxyder tout à la fois, puisqu'il leur aurait fallu introduire dans le récipient même contenant la pile zinc-cuivre des matières qui l'auraient mise rapidement hors de service ; et c'est pour cette raison qu'ils s'en préoccupent dans leur brevet et qu'ils recommandent d'oxyder par voie chimique avant ou après l'hydrogénation électrolytique, opération qui n'a d'ailleurs jamais été faite sérieusement dans la pratique.

Afin d'éviter les contrefaçons, j'ai dit, il est vrai, dans mon brevet n° 187526, qu'il importait peu, comme procédé opératoire, de faire agir successivement ou simultanément les substances employées ; je l'ai dit, non pas dans ce sens qu'on pourrait mettre d'abord un produit, l'enlever, puis faire agir le second, ce qui serait pratiquement impossible ; mais dans ce sens qu'on avait, pratiquement, le choix entre ces deux manières d'opérer, ou bien introduire d'un seul coup dans les flegmes les deux matières hydrogénantes et oxydantes, ou bien les introduire successivement l'une après l'autre. Dans les deux cas, en effet, l'action sur les flegmes ne se produit nettement et ne devient complète que lors-

que les deux matières employées agissent simultanément, surtout dans la chaudière, à température élevée, au moment de la rectification.

Il est de toute évidence que ce procédé opératoire diffère essentiellement du procédé de MM. Naudin et Schneider; il serait difficile, en effet, d'introduire leur pile dans la chaudière de rectification : le zinc cuivré, même en copeaux ou en grenaille, tomberait au fond, n'agirait pas sur la masse des flegmes, générerait par son volume et engorgerait les tuyaux de vidange. Aucun industriel n'accepterait de mettre une telle substance dans ses appareils de rectification, tandis qu'il ne ferait aucune difficulté pour y introduire des flegmes tenant en solution et en suspension des quantités extrêmement faibles d'agents chimiques.

La poudre de zinc cuivrée que j'emploie donne de l'hydrogène à la façon du couple zinc-cuivre de M. Naudin, mais son action hydrogénante est infiniment plus énergique; elle a d'ailleurs, dans le mélange, un autre but, celui d'empêcher, en l'absorbant, la formation du chlore libre dû à la décomposition trop rapide de l'hypochlorite introduit dans des liqueurs acides : j'évite ainsi la formation des produits organiques chlorés qui tendraient à prendre naissance.

N'employant que de faibles quantités de zinc, quelques grammes seulement par hectolitre de flegmes à 50°, j'évite, de plus, un des inconvénients attribués à l'emploi du procédé électrolytique de MM. Naudin et Schneider, je veux parler du goût étranger communiqué aux alcools, même rectifiés, par leur séjour prolongé sur de grandes quantités de zinc, goût désigné par les ouvriers des usines où il a été essayé, sous le nom bizarre de *goût d'orange*, sans doute parce qu'ils l'attribuaient à l'électricité mise en action.

En résumé, mon procédé de désinfection des flegmes d'industrie par un mélange chimique hydro-oxygénant est essentiellement différent du procédé électrolytique de MM. Naudin et Schneider.

N° 9. — Sur le dosage volumétrique des sulfates ;
par H. QUANTIN.

Classen indique, dans la nouvelle édition des liqueurs titrées de Mohr, un dosage acidimétrique de l'acide sulfurique (1) qui n'est

(1) F. MOHR, *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, revu par Classen, p. 239. Librairie Savy, 1888.

qu'une complication du procédé que nous avons antérieurement indiqué; nous partageons entièrement son avis sur les inconvénients de cette méthode, aussi croyons-nous devoir rappeler celle que nous avons proposée et que nous avons depuis encore simplifiée : elle repose sur les considérations suivantes :

Si, à une solution chlorhydrique de chromate de baryte, on ajoute une dissolution renfermant des sulfates, l'acide sulfurique s'empare de la baryte et met en liberté une quantité d'acide chromique équivalente qui reste combinée à l'alcali du sulfate primitif; or, le chromate de baryte est totalement précipité par une addition convenable d'ammoniaque; si donc, à des volumes égaux de la solution de chromate de baryte, on ajoute, d'une part, du sulfate de potasse renfermant p d'acide sulfurique, de l'autre une solution renfermant x du même acide, il est clair que p et x seront proportionnels aux poids d'acide chromique restés en dissolution dans les deux cas; il en résulte que, si on neutralise par l'ammoniaque, et qu'on amène ensuite les solutions chromiques au même volume, des fractions égales des liquides filtrés renfermeront encore des quantités d'acide chromique proportionnelles à p et à x ; on pourra dès lors, à l'aide de ces fractions additionnées d'acide sulfurique pur, peroxyder une solution ferreuse, et les volumes n_1 et n_2 de cette dernière qui produiront la réduction totale de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome seront eux-mêmes proportionnels

à p et à x , et l'on aura $x = p \frac{n_2}{n_1}$; $\frac{p}{n_1}$ sera le titre a de la liqueur ferreuse en acide sulfurique, qui n'a rien d'ailleurs de commun avec la quantité de cet acide renfermée dans 1 centimètre cube de la solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque servant au titrage de la quantité cherchée $x = an_2$.

Il faut : 1° Dissoudre dans 200 centimètres cubes d'eau distillée 19^{gr},48 de chromate neutre de potasse et 50 à 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur; on verse ensuite lentement, en agitant pour dissoudre le précipité qui se forme, 24^{gr},35 de chlorure de baryum préalablement dissous; on complète ensuite à 1,000 centimètres cubes et on filtre; 50 centimètres cubes de cette solution précipitent de 0,3 à 0,4 d'acide sulfurique. Il est indispensable qu'elle renferme un excès de chromate alcalin très léger par rapport au chlorure de baryum, car si ce dernier était, au contraire, en quantité supérieure, il précipiterait l'acide sulfurique sans engendrer une dose équivalente d'acide chromique. La présence nécessaire d'un excès de chromate alcalin oblige à une correction soustractive dans toutes les lectures; on la détermine en précipi-

tant par AzH_3 , dans un volume total égal à celui sur lequel on opère le dosage, la même quantité de chromate de baryte que dans le dosage lui-même; prélevant ensuite une même fraction du liquide filtré, on verse la solution ferreuse jusqu'à réduction complète; on s'arrange pour que la correction soit de $0^{\text{e}}, 2$ à $0^{\text{e}}, 5$. Cette correction peut être déterminée une fois pour toutes en précipitant dans une fiole jaugée de 1,000 centimètres cubes 100 centimètres cubes de la solution de chromate par un excès d'ammoniaque et réduisant par la liqueur ferreuse 100 centimètres cubes du liquide filtré additionné de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. Si, dans une opération, on n'emploie que 50 centimètres cubes de chromate de baryte, la correction sera moitié moindre, elle sera la même si on emploie 50 centimètres cubes de chromate et qu'on porte ensuite le volume total à 500 centimètres cubes, etc. Elle est donc variable selon les volumes de liqueurs employés et la capacité des vases, mais déterminée une fois pour toutes.

2° La liqueur ferreuse s'obtient en dissolvant dans 1 litre d'eau 20 grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur.

Titrage. — On pèse 1 gramme de sulfate de potasse pur et sec qu'on dissout dans 600 centimètres cubes d'eau placés dans une fiole jaugée de 1 litre; on ajoute ensuite 100 centimètres cubes de chromate de baryte et on agite; quand le liquide commence à s'éclaircir, on sursature par l'ammoniaque, la liqueur devient jaune soufre; on filtre, on prélève 100 centimètres cubes de liqueur absolument limpide qu'on additionne de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur; avec une burette de 50 centimètres cubes, on verse la solution de fer: la liqueur, de rouge, devient brun olive, verte, et, peu à peu, vert bleuâtre; à ce moment, on prélève avec un agitateur des gouttelettes du liquide chromique que l'on dépose sur des perles de ferricyanure placées sur une assiette, on s'arrête dès qu'apparaît une teinte bleue, la réaction est d'une sensibilité extrême, l'erreur n'atteint jamais plus d'une goutte, pourvu que la solution de ferricyanure soit récente et assez étendue pour sembler presque incolore; l'emploi du sel en poudre doit être absolument rejeté.

Un dosage s'exécute exactement de même et demande une demi-heure au plus, on peut contrôler plusieurs fois le résultat puisqu'on a environ 900 centimètres cubes de liquide filtré, la seule précaution à prendre est de mélanger soigneusement le liquide à chaque addition de liqueur ferreuse; les chlorures et les azotates sont sans influence, il n'en est pas de même des chlorates; enfin, dans les

analyses précises, il convient d'éliminer les phosphates. Tous les cas peuvent être ramenés à celui des sulfates en opérant ainsi :

On détruit la matière organique en projetant la matière par petites portions dans de l'azotate de soude pur fondu, on dissout ensuite dans l'eau bouillante et on précipite par un léger excès d'ammoniaque additionnée de chlorure de calcium, enfin on ajoute un peu de carbonate de soude et on filtre, ou bien on prélève une fraction connue du liquide clair.

Exemple. — Une liqueur d'acide sulfurique, destinée au dosage de l'azote, avait été titrée antérieurement au moyen de l'acide oxalique pur ; 10 centimètres cubes correspondaient à 0^{gr},1394 d'azote et renfermaient en conséquence 0^{gr},4879 SO³.HO ou 0^{gr},03983 SO³.

On détermina par la nouvelle méthode la teneur en acide sulfurique de 10 centimètres cubes de la liqueur en question.

Calcul. — 1 centimètre cube de liqueur ferreuse correspondant à 0^{gr},01601 SO³, il a fallu 25^{cc},9 de cette liqueur pour arriver à la teinte bleue ; la correction étant de 0^{cc},5, quand on met 50 centimètres cubes de chromate de baryte dans 1,000 centimètres cubes, au total, comme on avait pour le cas actuel finalement porté 100 centimètres cubes de chromate de baryte à 1,000 centimètres cubes, la correction est de 1 centimètre cube, il faut donc en réalité 24^{cc},9 ; d'où, pour SO³ : $0,01601 \times 24,9 = 0,03986$ au lieu de 0,03983, différence + 0^{gr},0003.

Cette méthode peut donc donner des résultats très exacts, elle ne comporte qu'une seule liqueur titrée et non trois liquides et un sel comme celle que décrit Classen. Elle est plus rapide que la méthode par pesées et fournit des résultats différant de 0,4 0/0 au maximum de ceux qu'on obtient par cette dernière, quelque important que soit le taux d'acide sulfurique. Le procédé est surtout avantageux lorsqu'on a une série de dosages à effectuer, et aussi dans le cas des analyses d'eaux, puisque les concentrations sont inutiles ; on peut dans ce cas opérer sur 800 centimètres cubes de l'eau étudiée.

N° 10. — L'analyse du lait au point de vue de ses falsifications ; par M. Robert BOURCART.

Je me propose de décrire brièvement les méthodes que j'emploie depuis trois ans, à Mulhouse, pour l'analyse du lait. Il s'agit de trouver si les échantillons examinés sont additionnés d'eau ou écrémés. Ces deux fraudes sont les seules qui se pratiquent : sur plus de 800 échantillons examinés, je n'ai jamais rencontré d'autres

falsifications. Parfois, il est vrai, les laits étaient anormaux et provenaient de bestiaux malades ou mal nourris. Là encore, l'analyse chimique, jointe à l'examen microscopique, a pu fournir des résultats utiles au point de vue de l'hygiène.

Le mémoire détaillé, accompagné du tableau résumant un grand nombre d'analyses, est déposé aux archives de la Société chimique de Paris, à la disposition des personnes qui s'y intéresseront, le manque de place dans le *Bulletin* nous ayant obligé d'abrégé beaucoup.

LES ÉCHANTILLONS doivent être prélevés après avoir convenablement mélangé le lait. Il est à désirer qu'ils comportent au moins 3 décilitres et demi et qu'ils ne soient pas caillés, car sans cela l'analyse serait plus compliquée.

POIDS SPÉCIFIQUE DU LAIT. — On se sert du lactodensimètre de Quevonne, perfectionné par Soxhlet. L'instrument est plus grand que le modèle primitif, possède une tige très fine sur laquelle chaque degré lactodensimétrique a une longueur de 1 centimètre. Tous les instruments sont numérotés et étalonnés par l'inventeur.

Pour prendre le poids spécifique du lait, il faut attendre qu'il ait atteint son maximum de contraction, qui est de 1 à 1 degré et demi et provient de la solidification lente par refroidissement des globules de matière grasse. La durée nécessaire à la contraction totale varie avec la température ambiante, elle est de douze à vingt-quatre heures en général.

DÉTERMINATION CENTÉSIMALE DE LA MATIÈRE GRASSE. — Quand on peut disposer d'une quantité de lait suffisante, 200 centimètres cubes, on emploie la *méthode aréométrique de Soxhlet*. Cette méthode consiste à prendre, à l'aide d'un appareil spécial, le poids spécifique d'une dissolution de la matière grasse dans l'éther. Ce procédé est très exact, car il opère sur une quantité considérable de lait.

Pour la *détermination gravimétrique d'après Soxhlet*, il suffit de 20 centimètres cubes que l'on pèse, que l'on évapore avec du sable au bain-marie et que l'on extrait à l'éther dans un extracteur intermittent. L'éther est recueilli dans un petit ballon pesé ; après distillation de l'éther et dessiccation du résidu à l'étuve à 100°, on prend le poids de la matière grasse. La méthode gravimétrique, plus longue que la précédente, est également d'une exactitude parfaite.

RÉSIDU DE DESSICCATION DU LAIT. — Je me sers de capsules normales de platine, d'un poids de 20 grammes environ, de 75 centimètres cubes de capacité, 8 centimètres de diamètre et 2 centi-

mètres et demi de hauteur, avec fond plat épais et bords minces. On les pèse vides et on y ajoute 20 centimètres cubes de lait que l'on pèse. On dessèche une heure à une heure et demie au bain-marie, sans briser la croûte qui se forme à la surface; puis on met trois heures à l'étuve à eau. Le résidu est alors suffisamment sec pour être pesé.

CENDRES. — On brûle le résidu de dessiccation avec une petite flamme, en brisant à la fin le charbon avec une spatule de platine; puis on recouvre d'un grand verre de montre, on met refroidir dans un dessiccateur et on pèse à découvert, la cendre n'étant pas hygroscopique. Le verre de montre est destiné à empêcher la cendre d'être entraînée par le courant d'air brusque qui se forme lorsqu'on ouvre le dessiccateur où l'on avait placé la capsule encore chaude.

On peut doser volumétriquement dans la cendre les phosphates et les chlorures. Pour les *phosphates*, on opère avec la solution d'urane. La cendre est préalablement dissoute à chaud dans l'acide nitrique concentré, puis on dilue, on sursature à la soude caustique et on acidifie de nouveau par l'acide acétique. On peut alors titrer la liqueur à l'urane. Lorsqu'il s'agit de titrer les chlorures, on traite la cendre par l'eau chaude et on dose les chlorures dans la liqueur filtrée avec le nitrate d'argent 1/10 normal, en se servant comme indicateur du chromate neutre de potassium.

SUCRE DE LAIT. — On précipite 100 centimètres cubes de lait par 30 centimètres cubes de solution d'acétate basique de plomb. Le sucre est titré dans la liqueur filtrée convenablement étendue en employant la liqueur cupro-potassique (solution de Fehling).

Le procédé de titration le plus commode est celui que Soxhlet a indiqué. On opère par tâtonnements. Les résultats sont parfaitement exacts, et l'analyse est très vite faite.

ACIDE LACTIQUE. — On additionne le lait de quelques gouttes d'une solution de phthaléine du phénol et on titre l'acide avec la soude 1/10 normale. Plus le lait est vieux, plus il est acide; mais certains laits sont plus acides que d'autres et se caillent facilement.

MÉTHODES DE CALCUL SERVANT A CONTRÔLER LES ANALYSES (1). — Étant donné que :

1 0/0 de substance solide du lait, sans la matière grasse, augmente le poids spécifique de celui-ci de 0,004 ;

(1) La formule la plus pratique à mon sens, est celle qui m'a été communiquée obligeamment par M. le Dr Barth, directeur de la station agronomique de Rouffach. M. le Dr Barth la tenait lui-même de M. le Dr Moeslinger, de la station agronomique de Spire.

1 0/0 de matière grasse l'abaisse de 0,001, on a :

$$P = 1 + 0,004(a - g) - 0,001 g,$$

$$a = \frac{P - 1 + 0,005}{0,001} g.$$

P étant le poids spécifique, *a* la substance sèche totale avec la matière grasse, *g* la matière grasse ;

Ou, en traduisant cette formule en données plus simples :

- 1° Multipliez la quantité centésimale de matière grasse trouvée par 5 ;
- 2° Ajoutez-y le poids spécifique du lait en degrés du lactodensimètre ;
- 3° Divisez la somme par 4,

Vous aurez le résidu de dessiccation en centièmes.

En effet (P-1)1,000 est l'expression des degrés lactodensimétriques ; par exemple, 1,031 de densité à 15° équivaut à 31° de densité.

A l'aide de cette formule, on peut trouver l'un des trois éléments suivants, connaissant les deux autres : poids spécifique, résidu de dessiccation, matière grasse. On pourra de plus calculer le poids spécifique du lait sans la crème, si l'on admet que celui-ci renferme toujours, après écrémage, approximativement 1 0/0 de matière grasse. Il suffira d'ajouter au poids spécifique du lait entier, exprimé par degrés, la quantité centésimale de matière grasse trouvée moins 1.

ENSEMBLE DES DONNÉES TROUVÉES PAR L'ANALYSE DU LAIT. — I, poids spécifique trouvé ; II, poids spécifique du lait écrémé calculé ; III, matière grasse trouvée en centièmes ; IV, substance sèche trouvée en centièmes ; V, substance sèche calculée en centièmes ; VI, substance sèche sans la matière grasse calculée en centièmes ; VII, cendre trouvée en centièmes ; VIII, examen microscopique.

Accessoirement. — IX, phosphates en centièmes ; X, chlorures en centièmes ; XI, acide lactique libre en centièmes ; XII, sucre de lait en centièmes.

DE LA MANIÈRE DE JUGER LES LAITS. — Écrémage. — Tout lait contenant moins de 3 0/0 de matière grasse est considéré comme écrémé, à moins qu'il ne soit prouvé, par des épreuves d'étable, que les vaches de l'étable ayant fourni le lait suspect sont elles-mêmes causes de ce défaut. Elles sont alors mal nourries ou malades. L'écrémage peut être accidentel et provenir de transvasages ou de soutirages faits dans de mauvaises conditions.

Addition d'eau. — L'eau peut avoir été ajoutée à un lait à matière grasse normale, ou au contraire à un lait trop riche ou trop

pauvre en crème par suite de décantations ou de transvasages défectueux. Le poids spécifique doit être, pour le lait entier, c'est-à-dire non écrémé, au moins égal à 1,0290, à moins que ce lait ne soit surchargé de crème. Le lait écrémé, contenant 1 0/0 de matière grasse, n'est pas soumis à l'influence de la richesse variable en crème. Il doit avoir un poids spécifique au moins égal à 1,0325. Si le lait avait été additionné d'eau, on trouverait un chiffre moindre pour le lait écrémé. Pour le résidu de dessiccation à 100°, nous observons également des variations suivant la richesse en matière grasse; les chiffres moyens sont 12 à 13 0/0. Si l'on soustrait de la substance sèche trouvée la matière grasse, on trouve un reste qui n'est plus influencé par la quantité de crème. Il faut que ce reste (caséine, sucre de lait et cendres) soit au moins égal à 8,4 0/0; généralement, il varie de 8,6 à 9,1 0/0. Dès que l'on ajoute de l'eau au lait, il tombe au-dessous de 8. En ce qui concerne les cendres, elles doivent être au moins égales à 0,650 0/0; généralement, elles sont de 0,680 à 0,720 0/0. Toutefois, il faut avoir soin de ne pas calciner le lait trop fortement, car sans cela elles seraient plus faibles par suite de la volatilisation des chlorures et de la transformation des carbonates en oxydes. Les laits contenant le moins de cendres sont ceux où un excès de crème se trouve accidentellement accumulé, car la matière grasse ne renferme pas de sels minéraux. Toutefois, ces différences sont minimes. L'addition d'eau, par contre, abaisse la teneur en cendres d'une façon sensible.

DES ÉPREUVES D'ÉTABLE. — Sauf dans le cas de fortes additions d'eau, visibles à la première inspection, je fais toujours prendre des épreuves d'étable pour contrôler les échantillons suspects de fraude. Ce sont des échantillons pris à l'étable sur l'ensemble du lait de toutes les vaches dont le lait sert à la vente. Les vaches doivent être complètement traites et l'épreuve doit être prise à l'heure habituelle, en présence d'un agent de police spécialement exercé au contrôle du lait. Ce dernier est chargé de surveiller l'opération, afin qu'elle se passe régulièrement et que l'on n'ajoute pas d'eau pendant la traite et les transvasages.

ANALYSE DES LAITS CAILLÉS. — On introduit une brosse dans le flacon pour mélanger convenablement la masse gélatineuse; puis on en verse une certaine quantité dans une capsule normale pour déterminer le résidu de dessiccation à 100° et la cendre. Une autre portion, additionnée de sable, sert au dosage de la matière grasse par voie gravimétrique. Ces données permettent de calculer le poids spécifique du lait entier et écrémé à l'aide des formules données plus haut.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Méthode pour la détermination du poids moléculaire des chlorures volatils; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2766). — Une cause de difficultés et d'erreurs dans la détermination de la densité de vapeur des chlorures réside dans l'extrême hygroscopicité de la plupart d'entre eux. C'est sans doute pourquoi les expérimentateurs les plus habiles, employant des méthodes différentes, ont trouvé des nombres absolument discordants pour la densité de vapeur du chlorure d'aluminium. On pourrait lever cette difficulté en employant le procédé suivant qui n'est, au fond, qu'un perfectionnement et une extension des expériences classiques de Lavoisier sur la composition en volumes des anhydrides carbonique et sulfureux.

Soit un corps volatil AB, susceptible de s'engendrer par la combustion d'un corps solide A dans une atmosphère du corps B; remplissons de ce gaz B un appareil de V. Meyer chauffé à une certaine température. Laissons tomber au fond du réservoir un certain poids du corps A; lorsque l'équilibre se sera rétabli, la masse gazeuse aura repris ou n'aura pas repris son volume primitif. Dans le premier cas, la vapeur de AB renferme précisément son volume de B; dans le second, il en est autrement, et la mesure de la contraction ou dilatation permet de calculer la densité cherchée, connaissant le poids de la prise d'essai.

L'appareil employé par l'auteur était celui de V. Meyer avec quelques petits perfectionnements (voir les détails et la figure dans le mémoire original). Le liquide manométrique du tube mesureur était l'acide sulfurique.

Si v est la dilatation observée, t la température du tube mesureur, H la pression supportée par le contenu du réservoir, p le poids du corps soumis à la combustion, D la densité de vapeur cherchée, d celle du gaz comburant, A et B les poids atomiques des corps réagissants, il est facile de voir qu'on a

$$\frac{b}{A} \left(\frac{A+B}{D} - \frac{B}{d} \right) = \frac{v}{1+\alpha t} 0,001293 \frac{760}{H};$$

d'où l'on déduira D .

Anhydride sulfureux. — L'auteur a appliqué sa méthode à la combustion du soufre dans l'oxygène ; l'appareil étant rempli d'oxygène pur et sec et chauffé à 518° dans la vapeur de P^2S^3 , on y laisse tomber un poids p de soufre. Le changement v de volume a été, comme on pouvait s'y attendre, absolument insignifiant (contraction de $0^{\circ},2$ au plus) ; on a trouvé pour la densité 2,23 en moyenne, au lieu de 2,219 calculé pour SO^2 (1).

Chlorure d'indium. — L'appareil en porcelaine étant rempli de chlore pur et sec et chauffé au rouge vif dans un four Perrot, on laisse tomber un poids p d'indium (on a soin de maintenir ce métal avant sa chute dans une atmosphère d'anhydride carbonique, pour éviter toute chloruration préaturée). On mesure la contraction — v qui conduit à la densité 7,565. MM V. et C. Meyer avaient trouvé (*Bull.*, t. 33, p. 113) le nombre 7,87, calculé pour InCl^3 , 7.6.

Chlorure ferrique. — On opère dans un appareil de verre à 518° ; le poids p de fil de fer est maintenu avant sa chute dans une atmosphère d'anhydride carbonique, comme il a été dit plus haut. Après la chute du fer dans le chlore, on enregistre une diminution de volume qui conduit aux valeurs 9,21 — 9,281 — 9,661. Or, MM. Grönwald et V. Meyer avaient trouvé (*D. ch. G.*, t. 31, p. 687 ; *Bull.*, t. 50, p. 110) la valeur 9,569 en moyenne.

L'auteur se propose de déterminer de même la densité de vapeur du chlorure ferreux, par la combustion du fer dans l'acide chlorhydrique.

L. B.

Sur l'influence de la forme du réservoir dans la détermination de la densité des vapeurs au moyen de la méthode du déplacement, lorsque celles-ci sont loin de l'état de gaz parfaits ; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 11, p. 2772). — L'auteur a montré tout récemment *Ibid.*, p. 2616 ; *Bull.*, t. 50, p. 363) que, lorsqu'on prend la densité d'une vapeur éloignée de l'état de gaz parfait, en se servant de la méthode de V. Meyer, on trouve des nombres variables avec le poids de matière employée ; ainsi, avec un même appareil à 518° , le soufre a fourni des nombres variant entre 4,5 et 7,1, lorsqu'on en volatilisait des prises d'essai variant entre $0^{\text{gr}},107$ et $0^{\text{gr}},045$. L'auteur a reconnu que la forme des vases constitue une autre influence perturbatrice, quoique moins considérable ; il suffit,

(1) Ce fait s'explique en admettant qu'il s'est fait une trace d'anhydride sulfurique.

(N. de R.)

pour mettre ce fait en évidence, de prendre la densité de vapeur d'une même substance à la même température, en opérant toujours sur le même poids, mais en se servant d'appareils de formes diverses, par exemple d'un réservoir de forme cylindrique allongé et d'un réservoir globulaire. Ici encore, les écarts sont d'autant plus considérables que le fluide aériforme est plus éloigné de son point de liquéfaction.

Les expériences de l'auteur ont porté sur le soufre et sur le bromure de méthylène ; un des appareils avait un réservoir cylindrique long de 30 centimètres sur 3^{cm},3 de diamètre ; l'autre était une boule de 7^{cm},5 de diamètre.

Soufre. — Les opérations se faisaient à 518° dans la vapeur de sulfure phosphorique ; on prenait chaque fois un fragment de soufre d'environ 0^{gr},055. On a trouvé ainsi avec le réservoir allongé le nombre 5 (moyenne de 10 déterminations), et avec le réservoir sphérique le nombre 4,5 (moyenne de 4 déterminations).

Bromure de méthylène. — Ce corps bout à 97° sous la pression de 760 millimètres ; on opérait à 100° dans une étuve semblable à celle employée pour marquer le point 100 des thermomètres ; les prises d'essai étaient de 0^{gr},065 environ. On a trouvé avec le réservoir allongé le nombre 6,4 (moyenne de 4 déterminations) et avec le réservoir sphérique le nombre 6,1.

L'influence de la forme des vases est donc manifeste. L. B.

Détermination du poids atomique de l'étain ; J. BONGARTZ et AL. CLASSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2900). — Après un historique des recherches antérieures de Gay-Lussac, Berzélius, Mulder, Vlanderen, Dumas, sur ce sujet, dans lesquelles on oxydait un poids donné d'étain et pesait l'anhydride stannique, les auteurs font remarquer que les nombres trouvés pour le poids atomique doivent être un peu trop faibles : 1° parce que l'étain pouvait renfermer du fer ; 2° parce que l'anhydride stannique avait pu retenir un peu d'eau, par suite d'une calcination insuffisante. Ils ont effectué des déterminations nouvelles au moyen des méthodes suivantes :

I. *Oxydation de l'étain ; détermination de Sn : O².* — L'étain de Banca le plus pur renferme encore 0,5 0/0 d'impuretés. Ce métal a été purifié comme il suit : on l'a transformé d'abord par un courant de chlore en chlorure stannique, et on a pris les portions de ce liquide distillant vers 120°. Le chlorure stannique déjà presque pur a été étendu de quatre fois son volume d'eau, additionné de sulfure de sodium jusqu'à redissolution du sulfure stannique et de

soude, et la liqueur claire a été électrolysée (avec un courant donnant 2 à 3 centimètres cubes de gaz tonnant à la minute). Dans ces conditions, il s'est fait un dépôt cohérent d'étain qui n'aurait pu renfermer d'autre impureté que de l'antimoine; mais on s'est assuré de l'absence de ce métal.

On a donc pesé le dépôt d'étain effectué dans une capsule de platine, en prenant les précautions habituelles; puis on l'a attaqué par l'acide azotique pur, évaporé et calciné très doucement d'abord, puis énergiquement et longtemps. La différence de poids donne l'oxygène fixé. On a trouvé ainsi pour le poids atomique 118,7806, moyenne de onze essais (écart du plus au moins, 0,459).

II. *Électrolyse du chlorostannate d'ammonium, détermination de Sn : $2\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{SnCl}^4$.* — Ce sel, préparé par le mélange de solutions de chlorure stannique distillé et de chlorure d'ammonium pur, a été soumis à plusieurs cristallisations successives, et finalement déposé en poudre cristalline par cristallisation troublée, essoré soigneusement, parfaitement desséché à froid et pesé. La prise d'essai a été dissoute à froid dans une solution saturée de bioxalate d'ammonium et lentement électrolysée. Durée de l'opération, 15 à 20 heures; vers la fin, il convient de doubler la force du courant. On a trouvé ainsi pour le poids atomique 118,8093, moyenne de seize essais (écart du plus au moins, 0,228).

III. *Électrolyse du chlorostannate de potassium; détermination de Sn : $2\text{KCl}, \text{SnCl}^4$.* — En procédant tout à fait comme pour le sel ammonique, sauf qu'on électrolyse à chaud pour empêcher le dépôt du bioxalate de potassium, on a trouvé 118,7975, moyenne de dix essais (écart du plus au moins, 0,163).

IV. *Electrolyse du bromure stannique; détermination de Sn : SnBr^4 .* — On chauffe au réfrigérant ascendant de l'étain pur de Banca en poudre avec une solution chloroformique de brome, en excès; on chasse le chloroforme par distillation et on distille le bromure stannique. On fait ensuite passer par distillation une certaine quantité de bromure dans un petit flacon parfaitement sec, qu'on bouche hermétiquement à l'émeri, qu'on pèse et qu'on ouvre avec précaution au sein d'une solution d'oxalate d'ammonium. Au bout d'un certain temps, tout le bromure est dissous; on ajoute de l'acide oxalique et on électrolyse. On arrive ainsi au chiffre 118,7309; moyenne de 10 déterminations (écart du plus au moins, 0,144).

Les autres chlorostannates, etc., les dérivés organo-stanniques ne se sont pas prêtés aussi bien que les corps précédents à la détermination du poids atomique de l'étain. Les auteurs ont encore

essayé une autre méthode semblable à celle qu'ils avaient employée pour l'antimoine (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1069 et 1942) : on prend un certain poids d'étain; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute juste ce qu'il faut de chlorure ferrique pour transformer en chlorure stannique. On précipite par l'acide sulfhydrique à l'état de sulfure stannique; après avoir bien lavé celui-ci, on en dégage l'acide sulfhydrique et on reçoit ce dernier dans une solution ammoniacale d'eau oxygénée. On dose l'acide sulfurique formé. On a trouvé ainsi une moyenne un peu plus faible que par les méthodes précédentes, soit 118,696. Peut-être s'est-il formé un peu de soufre lors de la précipitation par H^2S .

En réduisant l'anhydride stannique par l'hydrogène, les auteurs ont trouvé également des chiffres un peu faibles, 118,503.

En somme, en ne retenant que les 17 essais faits en tout par les 4 premières méthodes, on arrive à la moyenne 118,7745. Les auteurs pensent que les méthodes 1 et 4 offrent de très légères causes d'erreurs, et qu'il convient de ne garder que 2 et 3 (électrolyse des chlorostannates). On trouve ainsi, moyenne de 26 essais, le nombre 118,8034, pour poids atomique de l'étain (pour $O = 15,96$).

L. B.

Sur la décomposition du carbonate de sodium par la fusion; S. U. PICKERING (*Chem. soc.*, t. 51, p. 72). — M. Berthelot a observé (*Ann. chim. phys.*, t. 30, p. 311) que la chaleur de dissolution du sulfate de sodium varie légèrement, suivant que le sel a été fondu ou non; il admet d'après cela deux variétés de sulfate de sodium. Il a observé un phénomène semblable pour le carbonate de sodium et donne du fait une explication analogue. L'auteur, ayant fait un grand nombre de déterminations de la chaleur de dissolution du carbonate sodique anhydre fondu ou non, a reconnu que, si le sel fondu se dissout en dégageant plus de chaleur, ce fait tient à ce qu'il y a eu caustification partielle (jusqu'à 1,4 0/0) de celui-ci pendant la fusion. Il suffit de conserver pendant quelques jours dans une atmosphère d'anhydride carbonique la poudre du sel ayant subi une fusion même prolongée, pour voir reparaître le chiffre normal pour la chaleur de dissolution.

L. B.

Sur la chaleur d'hydratation des sels : chlorure de cadmium; S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 75). — M. Nicol (*Chem. news.*, t. 51, p. 191) a récemment appelé l'attention sur ce fait que la chaleur d'hydratation du chlorure de

cadmium anhydre serait une quantité *négative* et a tiré des conclusions théoriques de cette donnée, supposée exacte, relativement à la constitution des hydrates salins. L'auteur a mesuré la chaleur de dissolution dans l'eau du chlorure de cadmium anhydre ou hydraté. Il trouve pour le sel anhydre 3382 ou 3211 calories (3011 cal. d'après Thomsen); pour l'hydrate habituel à H^2O , 625 calories et enfin pour l'hydrate à $2H^2O$ obtenu par évaporation à froid, le nombre 2284 calories.

On voit que le chlorure de cadmium se comporte au point de vue des chaleurs de dissolution, tout à fait comme les autres chlorures et que le fait admis par M. Nicol est erroné. L. B.

Sur la teneur en chlore de l'eau de pluie recueillie à Cirencester; E. KINCH (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 92). — Des tableaux dressés par l'auteur, il résulte que le chlore est un peu plus abondant l'hiver que l'été (en millionnièmes 4,44 et 3,14, moyennes de 16 hivers ou étés, de 1870 à 1886). Des résultats analogues ont été constatés à Rothamsted (*J. roy. agric. soc. Engl.*, 1883 (2), t. 19, p. 313]. Voir le mémoire original. L. B.

Essai sur les équivalents des corps simples; DE-LAUNEY (*C. R.* 1888, t. 106, p. 1405). — Prenant pour unité l'équivalent de l'hydrogène, on trouve que les équivalents des corps simples peuvent être obtenus par l'expression $\frac{N}{3} \sqrt{S^2 n^2}$ dans laquelle N et n sont des nombres entiers, n pouvant varier de 0 à 4.

Les corps se rangent ainsi en 5 familles suivant que $n=0, \dots, n=4$.

Le chlore est le seul corps qui ne puisse prendre place dans aucune famille.

Beaucoup de corps appartiennent à la fois à plusieurs familles.

La première famille contient les métaux par excellence, or, cuivre, plomb; la cinquième, les métaux alcalins et les métalloïdes.

P. A.

Sur la configuration dans l'espace de la molécule de la benzine; F. HERRMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1949). — Après une entrée en matière, où l'auteur prétend expliquer, par des considérations extrêmement vagues, la possibilité de représenter par des figures géométriques les « molécules

envisagées comme des systèmes stables de petites masses matérielles (atomes) oscillant dans l'espace autour de leurs centres d'équilibre », l'auteur rattache tous les composés organiques aux hydrocarbures dont ils dérivent par substitution, et admet que tous les hydrocarbures eux-mêmes peuvent être dérivés de trois types : le méthane, l'éthylène et l'acétylène, ou plutôt des polymères triples de ces deux derniers types, l'hexaméthylène et la benzine. Le présent mémoire est consacré à l'exposé des formes géométriques auxquelles on peut rapporter ces trois types, sans donner d'ailleurs aucun argument en faveur de ces formes, plutôt que de telle ou telle autre aussi facile à imaginer.

Méthane. — Cette molécule est figurée par un tétraèdre régulier, dont l'atome de carbone occupe le centre de gravité, et les atomes d'hydrogène occupent les sommets ou bien les centres de gravité des faces.

Au fur et à mesure de la substitution des atomes d'hydrogène du méthane par d'autres éléments ou par des radicaux, la régularité du tétraèdre est modifiée et diminue, de telle sorte que les plans de symétrie disparaissent successivement avec l'introduction d'atomes nouveaux dans la molécule, et qu'il n'en subsiste plus aucun lorsqu'on arrive au type $CRXYZ$.

Hexaméthylène. — La forme fondamentale de cette molécule est le cube; les atomes de carbone sont placés aux centres de

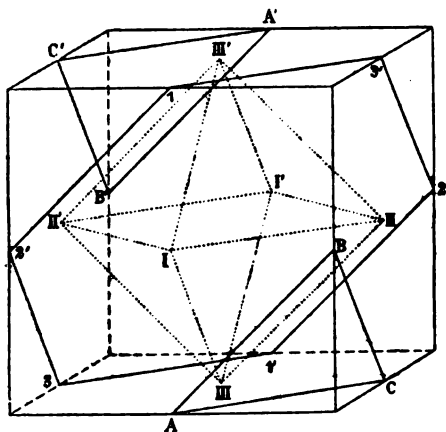


Fig. 1.

gravité des faces, et les atomes d'hydrogène aux milieux des arêtes. Bien qu'ils soient équivalents entre eux, l'auteur, divise

ces douze atomes d'hydrogène en deux systèmes, en admettant que deux atomes d'hydrogène opposés l'un à l'autre sur une même face du cube appartiennent à deux systèmes différents.

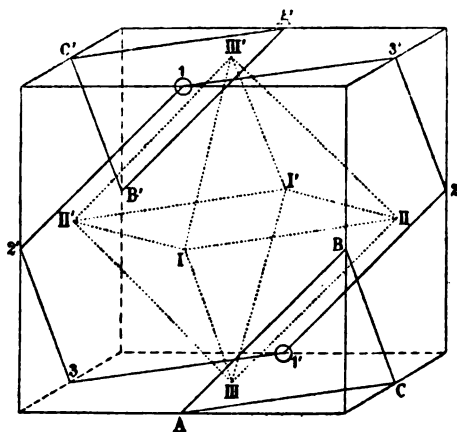


Fig. 2.

On arrive ainsi à la figure suivante (*fig. 1*), dans laquelle les atomes de carbone sont figurés par les indices I, II, III, I', II', III'; et

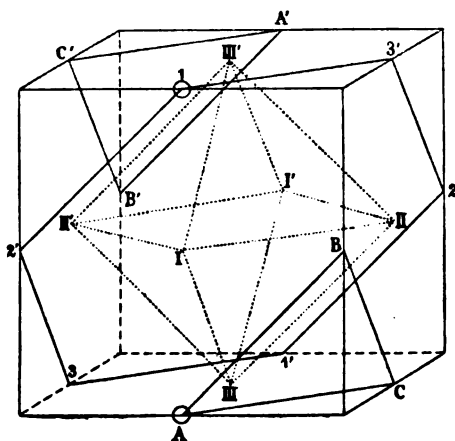


Fig. 3.

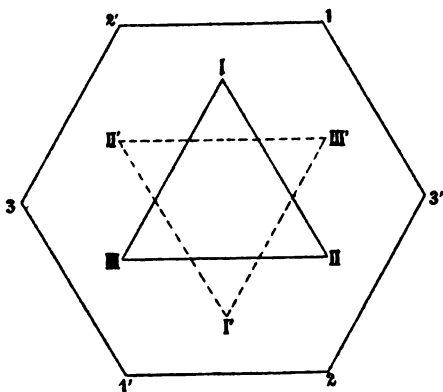
les atomes d'hydrogène constituent les deux systèmes ABC.A'B'C' et 1, 2, 3, 1', 2', 3'.

Par suite de leur position aux centres de gravité des faces du

cube, les atomes de carbone figurent les sommets de l'octaèdre régulier.

Cette conception de deux systèmes d'atomes d'hydrogène permet d'expliquer certaines isoméries. C'est ainsi que les deux acides hexahydrotéréphtaliques, considérés comme dérivant de l'hexaméthylène par la substitution de deux carboxyles à deux atomes d'hydrogène en position para, c'est-à-dire aussi éloignés que possible l'un de l'autre, seront représentés par l'une ou l'autre des figures 2, 3, suivant que la substitution aura porté à la fois sur les deux systèmes d'atomes d'hydrogène, ou bien sur un seul. Dans ces deux figures, les atomes d'hydrogène substitués sont figurés par le signe O.

Benzine. — La benzine est représentée par la figure de l'hexaméthylène, dans laquelle on supprime un des systèmes de six atomes d'hydrogène, le système ABC.A'B'C', par exemple. Projetée sur le plan des atomes d'hydrogène restants, cette figure donne la suivante, qui n'est autre, au fond, que l'hexagone habituel.



AD. F.

Sur la dissociation de quelques aluns et de l'acétate de sodium; W. MÜLLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2222). — Poursuivant ses expériences sur l'efflorescence des sels, l'auteur signale les résultats suivants :

Dans les aluns de potasse et d'ammoniaque, les 12 molécules d'eau de cristallisation (formule dédoublée) ne sont pas combinées de la même manière : 8 partent d'abord avec une tension constante, la neuvième avec une autre tension beaucoup plus faible, et enfin les trois dernières sont retenues plus opiniâtrément.

Il en est autrement avec l'alun de soude et l'alun de chrome (potassique); il y a 6 molécules d'eau moins fortement combinées que les six autres. L'auteur signale sur l'alun de soude un fait déjà observé par lui sur d'autres sels; lorsque ce corps est fraîchement cristallisé, il offre une résistance particulière à l'efflorescence. Celle-ci ne se produit avec son intensité normale, que lorsqu'elle a déjà attaqué un point de la surface.

Dans l'acétate de sodium (comme dans celui de plomb), les trois molécules d'eau sont retenues avec la même intensité. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques nouveaux hydrates de gaz; VILLARD (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1602, et t. 107, p. 395). — Les gaz étaient introduits, en présence d'eau, dans l'appareil Cailletet. On comprimait le gaz; on produisait la détente, puis on comprimait de nouveau, ou bien on se contentait de refroidir au début au-dessous de 0° et de comprimer.

Hydrate de méthane. — On peut l'obtenir à 0° par une compression de 120 atmosphères, suivie de détente, en comprimant de nouveau vers 30 atmosphères. Mais il suffit de comprimer à 30 atmosphères, sans détente, à -2 ou -3°. Il est donc inutile d'atteindre le point de liquéfaction du gaz.

A 0° la tension de dissociation est de 27 atmosphères, à 19° de 200 atmosphères. Au-dessus de 21°, les cristaux se détruisent malgré une pression de 300 atmosphères.

Hydrate d'éthane. — Ce corps a une tension de dissociation de 6 atmosphères à 0° et voisine de 28 atmosphères à 12°. Il se détruit au-dessus de cette température.

Hydrate d'éthylène. — Cet hydrate peut exister au-dessus de la température critique du gaz.

Hydrate d'acétylène. — Sa tension, voisine de 7 atmosphères à 0°, atteint 34 atmosphères à +14°.

Hydrate de protoxyde d'azote. — Sa tension atteint 43 atmosphères à 12°.

Tous ces hydrates se décomposent régulièrement aux températures de 21°,5; 12°; 18°,5; 14° et 12°.

Il résulte de ces recherches qu'un gaz peut former un hydrate au-dessus de sa température critique de liquéfaction. P. A.

Sur la composition des hydrates d'hydrogène sulfuré et du chlorure de méthyle; DE FORCRAND et VILLARD (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1402). — Grâce à un appareil fort ingénieusement combiné, on a pu obtenir des cristaux d'hydrate parfaitement secs, et il résulte de ces recherches que l'hydrate de chlorure de méthyle a pour formule $\text{CH}_3\text{Cl} + 9\text{H}_2\text{O}$, et l'hydrate d'acide sulfhydrique $\text{H}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$.

P. A.

Réaction de l'iode sur l'arséniure ou l'antimoniure d'hydrogène; O. BRUNN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2546). — M. Jacobsen a récemment montré (*Ibid.*, t. 20, p. 1999; *Bull.*, t. 49, p. 406) qu'on peut dépouiller un gaz de toute trace d'hydrogène arsénié, lorsqu'on le fait passer sur de l'iode. L'auteur s'est assuré que ce fait est parfaitement exact; il a préparé un mélange d'acide sulfhydrique et d'hydrogène plus ou moins arsénié, bien sec, l'a fait passer à travers un tube renfermant du coton de verre et de l'iode; puis du coton de verre imbibé d'une solution très concentrée d'iodure de potassium, afin de retenir toute trace de vapeur d'iode, et, enfin, à travers une solution d'acétate de plomb. Si l'on chauffe en un point le tube abducteur, il ne s'y dépose aucun anneau d'arsenic, tandis que si l'on supprime le tube à iode, l'anneau arsenical apparaît aussitôt. L'iode se recouvre d'un enduit jaune d'iodure d'arsenic, tandis que l'acide sulfhydrique sec n'est nullement attaqué par l'iode, fait signalé par M. Jacobsen.

L'auteur a cherché à profiter de ces phénomènes pour doser l'arséniure d'hydrogène contenu dans un mélange gazeux; le plus souvent on effectue ce dosage en lavant le gaz dans une solution de nitrate d'argent; il se fait de l'argent métallique et de l'acide arsénieux. L'auteur s'est assuré quantitativement que l'iode est un aussi bon absorbant que le nitrate d'argent pour l'arséniure d'hydrogène. Il a fait passer des volumes égaux d'hydrogène chargé d'arséniure d'hydrogène, d'une part sur de l'iode, d'autre part, à travers du nitrate d'argent. Les quantités d'arsenic retenues ont été identiques dans les deux réactions. Le dosage dans le cas du nitrate d'argent se faisait en précipitant tout l'argent par l'acide chlorhydrique, filtrant et titrant l'acide arsénieux avec une solution d'iode. D'autre part, on dosait l'arsenic retenu par l'iode solide, en reprenant celui-ci par l'eau chaude, ajoutant un excès d'acide sulfhydrique, recueillant le soufre et le sulfure d'arsenic et pesant à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

L'antimoniure d'hydrogène est détruit par l'iode, absolument à la façon de l'arséniure; tout l'antimoine est retenu par l'iode. L. B.

Sur l'existence d'un acide pyrophosphoreux ;
L. AMAT (*C. R.* 1888, t. 106, p. 1400). — Le phosphite monosodique $2\text{PO}^3\text{H}^2\text{Na} + 5\text{H}^2\text{O}$, chauffé à 160° , perd 6 molécules d'eau et se transforme en $\text{P}^2\text{O}^5\text{Na}^2\text{H}^2$, *pyrophosphite de sodium*. Ce sel s'obtient plus facilement en partant du phosphite desséché dans le vide $\text{PO}^3\text{H}^2\text{Na}$.

Ce pyrophosphite est très soluble dans l'eau. Avec le nitrate d'argent, sa solution donne, au bout d'un certain temps, un précipité noir d'argent métallique, surtout à chaud.

La solution de pyrophosphite se conserve bien à froid ; mais, à 100° , elle se transforme en phosphite. La soude transforme le sel, à l'ébullition de la solution, en phosphite disodique.

Les réactions du méthylorange et de la phtaléine montrent que la saturation est atteinte avec la formule $\text{P}^2\text{O}^5\text{Na}^2\text{H}^2$. P. A.

Sur les phosphites acides des métaux alcalins ;
L. AMAT (*C. R.* 1888, t. 106, p. 1351). — Les phosphites monosodique et monopotassique ont été préparés par le même procédé qui a permis d'obtenir le phosphite acide d'ammonium (*Bull.*, t. 49, p. 633) : mélange de solutions d'acide phosphoreux et de la base ou de son carbonate en proportions voulues, en se servant du *méthylorange*.

Le phosphite monosodique $2\text{PHO}^3\text{HNa} + 5\text{H}^2\text{O}$ se purifie très bien par cristallisation, l'eau-mère n'étant pas sirupeuse.

1 gramme d'eau dissout $0^{\text{r}},56$ de PHO^3HNa à 0° .

Le point de fusion du sel hydraté est 42° .

Cet hydrate perd son eau de cristallisation à 100° ou dans le vide.

Le sel de potassium $\text{PO}^3\text{H}^2\text{K}$ se prépare de la même manière. Il est plus difficile à purifier, les eaux-mères étant sirupeuses.

P. A.

Action des phosphates alcalins sur les oxydes alcalino-terreux ; **L. OUVRARD** (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1599). — On dissolvait l'oxyde ou le sel alcalino-terreux dans le phosphate alcalin, additionné ou non de chlorure de potassium ou de sodium ; puis le mélange fondu, refroidi lentement, était repris par l'eau.

Baryte. — La baryte anhydre se dissout dans le *méta* ou le *pyrophosphate de potassium* ; on obtient le *pyrophosphate de baryum* $\text{P}^2\text{O}^7\text{Ba}^2$.

Le résultat est le même si on ajoute du chlorure de potassium,

à moins que la proportion n'en soit trop forte, on a alors du chlorophosphate.

Le chlorure de baryum donne les mêmes résultats, pyrophosphate ou chlorophosphate, suivant la proportion.

Le sulfate de baryum se dissout dans le phosphate de potassium pour donner encore $P^2O^7Ba^2$ ou de la barytine, suivant les proportions.

L'orthophosphate de potassium donne, outre les mêmes composés, PhO^4BaK .

Les résultats sont les mêmes avec les phosphates sodiques, sauf que l'orthophosphate ne donne que le sel $(PO^4)^2Ba^2$.

Chaux. — On obtient facilement $P^2O^7CaK^2$ en lamelles hexagonales, transparentes, dérivant de l'octaèdre régulier. $D=2,7$; on peut, pour cette préparation, employer le méta ou le pyrophosphate potassique, et la chaux, son sulfate ou son phosphate.

Le phosphate tripotassique donne P^2O^7CaK .

Le métaphosphate de sodium donne, suivant les proportions de chaux, $9P^2O^5$, $10CaO$, $8Na^2O$, en lamelles clinorhombiques, déjà obtenu par Wallroth, et PO^4CaNa .

Le pyro- et l'orthophosphate sodiques donnent $2P^2O^5$, $3CaO$, $3Na^2O$ et PO^4CaNa .

Si on ajoute, dans ces préparations, du chlorure de sodium, les cristaux sont plus nets.

Un excès de chlorure donne des chlorophosphates.

Le chlorure de calcium en excès a fourni l'apatite et la wagnérite.

Strontiane. — On a également, dans des conditions analogues, les sels PO^4SrK , $P^2O^7SrK^2$, $P^2O^7Sr^2$, PO^4SrNa .

En résumé, la baryte a une tendance à donner des sels simples, la chaux ne donne que des sels doubles, la strontiane donne les deux sortes de sels.

P. A.

Sur quelques nouveaux phosphates doubles dans la série magnésienne; L. OUVARD (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1729). — *Magnésium.* — Le métaphosphate de potassium donne avec la magnésie le métaphosphate $(PO^3)^3MgK$ en gros prismes clinorhombiques d'une densité de 2,4.

Avec le pyro- ou l'orthophosphate potassique, on a, au contraire, PO^4MgK en prismes orthorhombiques.

De même que pour les phosphates alcalino-terreux, l'addition

d'une forte quantité de chlorure de potassium détermine la formation de chlorophosphate.

Le *métaphosphate sodique* donne à basse température le pyrophosphate $9P^2O^5 \cdot 10MgO \cdot 8Na^2O$ et à une température plus élevée des cristaux dendritiques de $(PO^4)^2MgNa^4$.

C'est ce même sel que fournit le *pyrophosphate sodique*.

L'orthophosphate donne $2P^2O^5 \cdot 3MgO \cdot 3Na^2O$.

Zinc et cadmium. — Le métaphosphate de potassium donne $P^2O^7ZnK^2$ et $P^2O^7CdK^2$. Le pyro- et l'orthophosphate fournissent PO^4ZnK et PO^4CdK .

Ces métaux, même en présence d'un excès de chlorure alcalin, ne donnent jamais de chlorophosphate.

Le *métaphosphate de sodium*, donne, suivant les proportions d'oxyde de zinc, les sels $P^2O^7ZnNa^2$, PO^3ZnNa , $(PO^4)^2ZnNa^4$. Le cadmium donne les mêmes résultats.

Manganèse. — Ce métal donne, avec les phosphates de potassium, les mêmes produits que le zinc et le cadmium; mais, en présence de chlorure alcalin, il forme un chlorophosphate.

Cobalt et nickel. — On obtient, avec le métaphosphate de potassium, $2P^2O^5 \cdot 3CoO \cdot 3K^2O$ et avec le pyro- ou l'orthophosphate PO^4CoK . Mêmes formules pour le nickel.

Ces deux métaux ne donnent pas de chlorophosphate.

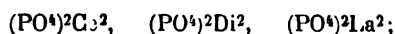
Le métaphosphate sodique forme $9P^2O^5 \cdot 10CoO \cdot 8Na^2O$ et PO^4CoNa .

Le pyro- et l'orthophosphate se comportent comme avec le zinc, le cadmium et le manganèse.

P. A.

Sur quelques composés des métaux de la cérite ;
L. OUVRARD (C. R., 1888, t. 107, p. 37). — En faisant agir, comme dans les notes précédentes, les phosphates alcalins sur les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme, on a pu obtenir les sels suivants :

1° avec le *métaphosphate* de potassium



2° Les *pyrophosphates*

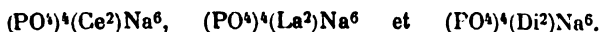


également clinorhombiques avec le métaphosphate de sodium.

3° Le pyro- et l'orthophosphate de potassium donnent les sels



4° Les pyro- et orthophosphates de sodium donnent



Il faut remarquer que, si l'on emploie un excès d'oxyde, ou si on ajoute du chlorure alcalin, le phosphate tribasique tend à se former.

P. A.

Sur quelques composés de l'yttrium; A. DUBOIN (*C. R.*, 1888, t. 107, p. 99 et 243). — *Silicate d'yttria*. — On chauffe deux heures 3 parties d'yttria pure, 1 partie de silice pure et 30 parties de chlorure de calcium. Après refroidissement lent, on reprend par l'eau et on obtient $\text{SiO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$, monoclinique, analogue à la gadolinite naturelle.

Oxyde d'yttrium cristallisé. — Ce corps a été obtenu en fondant avec du chlorure de calcium l'oxyde amorphe provenant de la calcination de l'oxalate.

Chlorure d'yttrium anhydre cristallisé. — Obtenu en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur l'yttria, ce chlorure se présente sous forme de lamelles confusément superposées. Il est facilement fusible et volatil. Il est très soluble dans l'eau et donne l'hydrate $\text{Y}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Le bromure a été préparé d'une manière analogue.

Sulfure d'yttrium et de sodium cristallisé. — Ce corps $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Y}_2\text{S}_3$, obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur un mélange de chlorure d'yttrium et de chlorure de sodium chauffé à 1000° , est en belles lames transparentes, d'une couleur verdâtre. Il est inattaquable par l'eau, même chaude.

P. A.

Sur les chlorures d'indium; L. F. NILSON et O. PETTERSSON (*C. R.*, 1888, t. 109, p. 500). — *Trichlorure InCl_3* . — Ce trichlorure s'obtient soit par l'action du chlore sur le métal, soit en chauffant dans le chlore le bichlorure obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur l'indium à chaud.

La densité de vapeur de InCl_3 est normale de 606° à 850° .

Dichlorure InCl_2 . — Obtenu comme nous l'avons dit plus haut, ce corps est un liquide jaune-ambé qui se solidifie en une masse cristalline. Avec l'eau, il se scinde en trichlorure et indium.

Sa densité de vapeur est normale à haute température.

Monochlorure InCl . — L'indium en excès, chauffé doucement dans un courant de gaz chlorhydrique, donne un liquide rouge-foncé de monochlorure. On peut obtenir le même corps en chauffant le bichlorure avec de l'indium.

La densité de vapeur correspond bien à la formule InCl .

Voilà donc un métal pouvant agir comme mono-, bi- ou triatomique.

P. A.

Sur de nouveaux sulfochlorures mercuriques ;
Th. POLECK et C. GOERCKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2412).

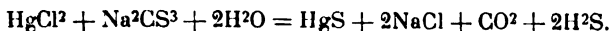
— On a décrit divers oxychlorures mercuriques, savoir le principal $2\text{HgO}.\text{HgCl}_2$ et d'autres produits plus riches en oxyde, tandis qu'on n'a réussi à préparer jusqu'à présent qu'un seul sulfochlorure $2\text{HgS}.\text{HgCl}_2$. On obtient ce produit sous forme de poudre blanche, d'après H. Rose (*Pogg. Ann. Phys.*, t. 13, p. 59), lorsqu'on précipite incomplètement une solution de chlorure mercurique par l'acide sulfhydrique, ou encore, en faisant digérer en présence de l'eau du sulfure mercurique précipité récemment, avec un excès de chlorure mercurique. D'après M. R. Schneider (*Ibid*, t. 25, p. 167), le même corps prend naissance, lorsqu'on fond à sec en tube scellé à 350° du sulfure de mercure avec un excès de chlorure mercurique. Les recherches des auteurs ont eu pour but d'essayer d'obtenir d'autres sulfochlorures plus sulfurés, et de montrer qu'on n'a pas affaire à de simples mélanges de $2\text{HgS}.\text{HgCl}_2$ avec un excès de sulfure. D'autre part, on ne réussit pas à préparer de sulfochlorures moins sulfurés que $2\text{HgS}.\text{HgCl}_2$.

Lorsqu'on traite une solution mercurique par l'acide sulfhydrique, en ayant soin d'ajouter ce réactif graduellement, on a d'abord le précipité blanc dont il vient d'être question, puis l'addition de nouvelles quantités de H_2S jaunit, puis brunit comme on sait celui-ci, et enfin le transforme complètement en sulfure noir. Il est impossible de saisir le degré intermédiaire défini entre le disulfochlorure et le sulfure.

Inversement les auteurs ont cherché à revenir du sulfure au chlorure ; on a mis en suspension dans l'eau du sulfure précipité et fait passer lentement un courant de chlore. Le précipité s'est peu à peu décoloré, a pris une teinte jaune clair, et de nouvelles additions de chlore l'ont dissous complètement à l'état de chlorure mercurique et d'acide sulfurique. Si l'on arrête l'opération à l'instant où le précipité jaune commence à diminuer de volume, qu'on le lave à l'eau, puis au sulfure de carbone, après dessiccation, on trouve que sa composition est celle du corps connu $2\text{HgS}.\text{HgCl}_2$.

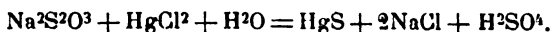
On sait que le chlorure mercurique en solution, traité par les carbonates alcalins, fournit des précipités d'oxychlorures. Les auteurs ont essayé la réaction des sulfocarbonates sur le chlorure mercurique. L'expérience a fait voir que, dans ce cas, le sulfure

de carbone naissant réagit avec l'eau et donne de l'acide sulfhydrique et de l'anhydride carbonique. Le mélange des deux sels en solution étendue fournit donc du sulfure mercurique, et l'on a



Si les solutions sont concentrées et que le sublimé soit en grand excès, il se fait du sulfochlorure 2HgSHgCl^2 . On fait digérer, pendant quelques jours, du chlorure mercurique en poudre fine avec une solution concentrée de sulfocarbonate de sodium ; le sel double se présente alors sous forme d'une matière pâteuse blanche.

Les hyposulfites alcalins réagissent à peu près comme les sulfocarbonates sur le chlorure mercurique ; la réaction principale s'exprime par la formule :



Il se déposera donc du sulfure mercurique, du soufre libre (par suite de la présence de l'acide libre) et, si le chlorure mercurique est en excès, du sulfochlorure : le précipité sera coloré en jaune, en brun ou en noir.

En faisant réagir 2 molécules de sublimé sur 1 molécule d'hyposulfite, les auteurs ont réussi à avoir le sulfochlorure 2HgS.HgCl^2 de couleur jaune, à l'état de pureté.

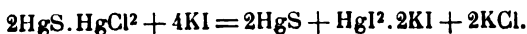
Les auteurs ont précipité complètement par l'acide sulfhydrique des solutions renfermant respectivement 2, 3, 4 et 5 molécules de chlorure mercurique, et ont fait digérer à l'ébullition les précipités bien lavés avec des solutions renfermant 1 molécule de chlorure mercurique. Les liqueurs baignant les précipités n'étaient plus que de l'eau ; ceux-ci étaient respectivement devenus



et leurs teintes étaient jaune, noir-brun, noir. Tous ces produits sont insolubles dans l'eau et inattaquables par ce réactif, même à 200° , insolubles dans les acides chlorhydrique ou azotique, solubles dans l'eau régale. La distillation sèche les dédouble en leurs éléments. La question est de savoir si les corps plus sulfurés que le disulfochlorure sont des espèces définies ou de simples mélanges.

On vient de voir que le disulfochlorure jaune est inattaquable par l'eau, même surchauffée. Mais ce corps est dédoublé si l'on remplace l'eau par certaines solutions salines. Ainsi il suffit de chauffer une demi-heure, à 190° , le disulfochlorure avec une solution de sel marin pour le dédoubler en sulfure mercurique noir et chlorure mercurique. Il en est de même des autres sulfochlorures.

S'il on remplace le sel marin par l'iodure de potassium, on remarque une action encore plus vive, le dédoublement a lieu à froid et la masse se colore en rouge ou en brun; il se fait sans doute des iodosulfures. Le mieux est d'opérer en tube clos à 170° sur le disulfochlorure; on trouve alors celui-ci transformé en une poudre cristalline rouge vif: c'est du sulfure de mercure sous forme de cinabre ou vermillon. La liqueur renferme de l'iodomercurate et du chlorure de potassium:



La réaction est réversible et rétrograde spontanément, lorsqu'on abandonne les tubes à la température ordinaire.

Ainsi le disulfochlorure mercurique donne des sulfures de mercure sous la variété rouge, lorsqu'on le fait digérer avec une solution surchauffée d'iodure de potassium. M. Goercki, l'un des auteurs, a vérifié que le même fait est encore vrai pour les autres sulfochlorures 3 à 5HgS.HgCl₂ dont on vient de parler. Mais il n'en est plus ainsi du terme limite, le sulfure noir de mercure; celui-ci reste absolument inaltéré, lorsqu'on le fait digérer dans les mêmes circonstances avec de l'iodure de potassium.

Donc, les polysulfochlorures de mercure sont des espèces définies et non des mélanges de disulfochlorure avec du sulfure noir, car ils auraient donné des produits noirs et non rouges, lors du traitement à l'iodure de potassium.

Ainsi, un produit brun fourni par la réaction de l'hyposulfite de sodium avec le chlorure mercurique a donné un mélange de deux variétés de sulfure, lorsqu'on l'a traité par l'iodure de potassium.

Tous les sulfochlorures sont décomposés par la potasse, même à froid; le départ du chlore est complet et la substance noircit. Il se fait sans doute un oxysulfure mercurique.

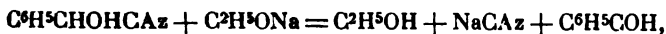
L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

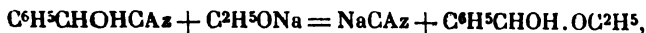
Contribution à l'étude des radicaux électro-négatifs; E. KNÖVENAGEL (*D. ch.*, t. 21, p. 1344). — I. Dans toutes les recherches faites sur ce sujet, on a toujours étudié les propriétés d'un chaînon CH₃ soudé à deux radicaux négatifs. Mais il serait intéressant de chercher si le groupe CAz,

par exemple, peut, en l'absence de tout autre radical électro-négatif, donner des propriétés acides aux atomes d'hydrogène fixés au carbone auquel il se trouve lui-même soudé. Les expériences sont faites en traitant le nitrile par l'éthylate de sodium, puis par le chlorure de benzyle, et chauffant au bain-marie : ce sont les conditions les plus favorables pour donner naissance à un nitrile benzylé.

Malgré ces précautions, les résultats ont toujours été négatifs ; ni l'acétonitrile, ni le nitrile isobutyrique n'ont été altérés. Le nitrile phénylglycolique lui-même ne s'attaque pas dans le sens prévu : il se forme surtout de l'aldéhyde benzoïque :



On peut observer aussi la réaction :



le cyanure de sodium décompose ensuite le chlorure de benzyle.

II. Le groupe CAz, caractéristique des nitriles, ne suffit donc pas pour donner à l'hydrogène la propriété d'être remplaçable par le radical benzyle ; il en est de même de deux groupes C^6H^5 ; ainsi le diphénylméthane, le triphénylméthane, le fluorène ou diphénylneméthane ne sont pas attaqués par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle ou d'isobutyle. Ces carbures restent encore indifférents quand on les emploie à l'état de dérivés nitrés tels que le dinitrodiphénylméthane, le trinitrotriphénylméthane et le dérivé nitré du fluorène décrit par Barbier et fusible à 154° .

III. La désoxybenzoïne se prête facilement à toutes les substitutions de l'hydrogène par les radicaux tels que le benzyle. Si l'on imagine que le carbonyle de ce corps est remplacé par le sulfuryle SO^2 , on aura la phénylbenzylsulfone $C^6H^5CH^2SO^2C^6H^5$ et ce composé n'est plus attaqué par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle. Il n'est pas attaqué même à la température du bain-marie ; même pas en tubes scellés à haute température ; dissous dans la benzine, il reste inaltéré en présence du sodium métallique.

Cette sulfone s'obtient très facilement en traitant le benzine-sulfinate de sodium par le chlorure de benzyle en solution alcoolique. Elle fond à 148° , est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et la benzine froide.

IV. Cet insuccès complètement inattendu a conduit l'auteur à refaire quelques expériences sur la désoxybenzoïne. La sodium-désoxybenzoïne, traitée par l'éther chloracétique, donne l'éther de

l'acide désylacétique $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHCOC}^6\text{H}^5$
 $\text{CH}_2\text{CO}^6\text{H}^5$ mais cet acide, obtenu par

V. Meyer, n'avait pu être préparé qu'en très petite quantité.

On améliore les rendements en traitant au bain-marie 1 molécule de désoxybenzoïne par 1 molécule de sodium dissoute dans 10 fois son poids d'alcool ; on introduit peu à peu dans le mélange 1 molécule d'éther bromacétique. La réaction est terminée au bout de cinq à dix minutes. On saponifie le produit brut en le chauffant pendant deux heures au réfrigérant ascendant avec un excès de lessive de potasse à 15 0/0. Après refroidissement, on étend d'eau et l'on épuise par l'éther pour enlever la désoxybenzoïne non attaquée. L'acide désylacétique est ensuite précipité par l'acide chlorhydrique concentré ; il fond à 162°.

Les sels de cuivre, zinc et plomb forment des précipités amorphes et insolubles ; ceux de calcium, de baryum et d'argent sont un peu solubles dans l'eau bouillante. L'acide β -désylpropionique s'obtient en remplaçant, dans la préparation précédente, l'éther bromacétique par l'éther β -iodopropionique ; il fond à 136°. Tous ses sels forment des précipités peu caractéristiques. L'éther méthylque fond à 63-64° ; l'éther éthylique à 33-34°.

L'acide α -désylpropionique s'obtient en partant de l'éther α -bromopropionique ; il fond à 213-215°.

CH. C.

Sur le didésyle ; E. KNEVENAGEL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1355). — Le bromure de désyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHBrCOC}^6\text{H}^5$ s'obtient en traitant la désoxybenzoïne par le brome suivant la méthode décrite par W. Staedel et F. Kleinschmidt (*D. ch. G.*, t. 13, p. 837). Ce corps est en houppes cristallines fusibles à 54-55°. Si l'on traite molécules égales d'éthylate de sodium, de désoxybenzoïne et de bromure de désyle en solution alcoolique, on obtient un produit qui fond après purification à 254-255°. Ce produit est le didésyle $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$
 $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$. Il est insoluble dans l'éther, l'alcool, l'eau, les alcalis et les acides ; son meilleur dissolvant est la benzine bouillante.

On peut améliorer les rendements en ajoutant 1 molécule de désoxybenzoïne à 2 atomes de sodium dissous dans l'alcool absolu et chauffant légèrement jusqu'à ce que toute la désoxybenzoïne soit dissoute. Après refroidissement, on étend de 2 volumes d'éther et l'on introduit à froid une demi-molécule d'iode en solution étherée. On agite ensuite avec du mercure pour enlever l'excès d'iode, puis

on distille la majeure partie de l'éther, et l'on étend le résidu avec de l'eau. Le didésyle s'obtient très aisément après ébullition du précipité dans une certaine quantité d'alcool.

Que l'on suive l'une ou l'autre de ces deux méthodes, on retrouve dans les eaux-mères alcooliques un isomère du didésyle, fusible à 160-161°. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant qui peut en dissoudre de grandes quantités.

Cet isomère portera provisoirement le nom d'isodidésyle.

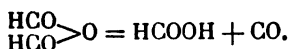
L'action de l'hydroxylamine différencie nettement ces deux composés.

Une molécule d'isodidésyle est chauffée au bain-marie pendant quatre heures avec 3 à 4 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 molécules d'hydrate de potassium en solution alcoolique faible. Le produit de la réaction, projeté dans l'eau, laisse déposer des flocons blancs très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, ce qui rend difficile leur complète purification. Ils fondent à 110-120° et contiennent $C^{56}H^{47}Az^3O^4$. On ne peut encore savoir comment les 3 atomes d'azote sont soudés aux 2 molécules d'isodidésyle.

Dans les mêmes conditions d'expérience, l'hydroxylamine ne réagit pas sur le didésyle fusible à 254-255°. Mais, si ce dernier corps est chauffée en tubes scellés à 150° avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique, on obtient de beaux cristaux fusibles à 171-172° et qui ne contiennent pas d'azote.

CH. C.

Action de l'oxychlorure de carbone sur le formiate de sodium; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1267). — M. Hentschel (t. 44, p. 336) a signalé une méthode générale de préparation des anhydrides acides, qui consiste à faire passer un courant d'oxychlorure de carbone sur les sels de sodium des acides. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz sec sur du formiate de sodium sec, chauffé à 140°, on obtient de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, du chlorure de sodium et de l'acide formique libre. La réaction doit se passer en deux phases :



A. FB.

Sur la solubilité de quelques sels des acides caproïque normal et diéthylacétique; P. KEPPICH (*Mon. f. Chem.*, t. 9, p. 589). — Ce mémoire renferme plusieurs

NOUV. SÉR., T. LI, 1889. — SOC. CHIM.

tableaux donnant aux différentes températures les coefficients de solubilité dans l'eau des divers sels suivants :

Acide caproïque normal : sels d'argent, de baryum et de calcium.

Acide diéthylacétique : sels d'argent et de calcium.

Nous ne pouvons qu'y renvoyer le lecteur.

S. P.

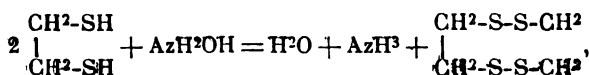
Sur le tétrasulfure diéthylénique ; H. FASBENDER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1470). — Le mercaptan éthylénique

$\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{SH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{SH} \end{array}$ s'oxyde facilement, et le premier terme de l'oxydation est le tétrasulfure de diéthylène

$\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}^2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}^2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}^2 \end{array}$ déjà décrit par

Otto (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2079).

Le chlore, le brome, l'iode, l'acide sulfurique concentré, le chlorure de sulfuryle transforment le mercaptan en tétrasulfure. L'hydroxylamine en solution alcaline opère la même transformation :



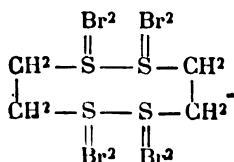
l'ammoniaque se dégage en produisant une véritable ébullition ; le tétrasulfure obtenu ainsi est complètement incolore ; il fond à 151-152°.

Cette action de l'hydroxylamine sur les mercaptans paraît être générale ; elle a été essayée sur les sulphydrates d'éthyle et de phényle, et sur la thiorésorcine qui se transforme en tétrasulfure

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{S}-\text{S} \\ \text{S}-\text{S} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$, fusible à 100°.

Le tétrasulfure de diéthylène reste inaltéré à 200° ; il se comporte donc tout autrement que le polymère du disulfure de diéthylène décrit par Mansfeld (*D. ch. G.*, t. 19, p. 631, 696).

Le tétrasulfure donne avec le brome un octobromure, poudre rouge, bien cristallisée, mais peu stable et que l'on peut considérer comme répondant à la formule



CH. C.

Sur les disulfures d'éthylène et les éthylène-disulfones; H. FASBENDER (*D. ch. G.*, t. 91, p. 1473). — Le mercaptan éthylénique s'unit avec les aldéhydes, les acétones et les acides acétoniques; plusieurs de ces combinaisons sont déjà connues, mais un certain nombre reste à décrire.

Le disulfure d'éthylidène-éthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ est une huile bouillant à 172-173°; la disulfone correspondante cristallise en aiguilles, fusibles à 196°.

Le disulfure de propylidène-éthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ bout à 191°; la disulfone fond à 124°.

Le mercaptan éthylénique s'unit au chloral en donnant un produit d'addition $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} > \text{CH}-\text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{OH} > \text{CH}-\text{CCl}_3 \end{array}$, fusible à 116°.

Le disulfure de benzylidène-éthylène $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$, fusible à 29°, se dissout dans l'acide sulfurique concentré et le colore en rouge-orangé.

L'aldéhyde anisique s'unit aussi au mercaptan éthylénique; on obtient ainsi le disulfure de p.-méthoxybenzylidène-éthylène $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{H} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$, fusible à 64-65°.

Tous ces composés sont des *éthylènes-mercaptals*, si l'on donne ce nom aux produits de substitution du disulfure de triméthylène

$\text{CH}_3 < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$; leur formule générale est donc $\text{R}-\text{CH} < \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$.

Le glyoxal-éthylène-mercaptal $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} > \begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{S}-\text{CH}_3 \text{ S}-\text{CH}_3 \end{array}$ fond à 193° et peut se sublimer si on ne le chauffe pas trop brusquement; il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'éther.

Le mercaptan éthylénique s'unit à l'acétone sous l'influence d'un courant de gaz chlorhydrique; on obtient ainsi une huile bouillant à 171° qui constitue le disulfure de diméthylméthylène-éthylène, et que le permanganate transforme en diméthylméthylèneéthylène-disulfone

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} < \begin{array}{l} \text{SO}^2-\text{CH}_3 \\ \text{SO}^2-\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$, fusible à 232°.

Le disulfure de diphénylméthylèneéthylène $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} \begin{matrix} \text{S-CH}_2 \\ \text{S-CH}_2 \end{matrix}$ fond à 106° et cristallise très aisément, soit en tables, soit en aiguilles réunies en faisceaux.

L'acide éthylène-mercaptandipyruvique s'obtient par le simple mélange des deux composants. Purifié par dissolution dans la benzine, il fond à 96° ; il s'altère aisément à l'air.

Par condensation, on obtient l'acide éthylènemercaptalpyruvique $\text{CH}_2\text{-S} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-S} \\ \text{CH}_2\text{-S} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ qui fond à 102° . Soumis à l'oxydation, cet acide perd CO_2 et se transforme en éthylidène-éthylène-disulfone, fusible à 198° . CH. C.

Sur les éthers éthyliques de l'acide sulfoacétique, et de l'acide éthylidènedisulfonique ; R. MANZELIUS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1550). — L'éther diéthylique de l'acide sulfo-acétique, $\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, s'obtient aisément en traitant le sulfo-acétate d'argent par l'iodure d'éthyle. Il constitue un liquide jaunâtre, non distillable sans décomposition.

L'éther de l'acide éthylidène-disulfonique $\text{CH}_3\text{-CH} < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ se prépare d'une manière analogue. Le sel d'argent de cet acide s'obtient en traitant le sel de baryum par le sulfate d'argent, et le sel de baryum se prépare très facilement au moyen de la thialdine.

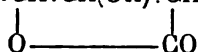
L'éther précédent, traité par l'éthylate de sodium, donne probablement le dérivé sodé $\text{CH}_3\text{-CNa} < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{O.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Car si l'on fait bouillir le corps obtenu dans cette réaction avec de l'iodure d'éthyle en solution alcoolique, on obtient l'acide $\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix}$; on pourra donc préparer ainsi un grand nombre d'acides méthane-disulfoniques substitués. CH. C.

Oxydation ménagée des acides non saturés ; R. FITTIG (*D. ch. C.*, t. 21, p. 919). — L'auteur recommande l'oxydation par le permanganate de potassium comme un moyen simple de déterminer quels sont les atomes de carbone à double liaison dans la molécule des acides non saturés. On sature l'acide par le carbonate de potassium et dans la solution très étendue (60 à 100 d'eau pour 1 d'acide) et refroidie à 0° , on ajoute peu à peu du permanganate à 20/0 (1 mol. pour une mol. d'acide). C'est

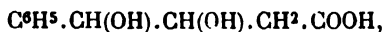
la méthode qu'a déjà employée M. Regel (*Bull.*, t. 48, p. 396). Voici les lois générales observées :

1° Les acides α - β donnent des *dioxy-acides* que l'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu n'altère pas. Ainsi, l'acide cinnamique fournit l'acide *phénylglycérique*; il se forme en même temps une petite quantité d'aldéhyde benzoïque et d'acide oxalique; l'acide éthylcrotonique donne l'acide $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, qui fond à 95-96°, et qui diffère de l'acide *hexérique*, obtenu comme produit accessoire par How, dans la décomposition du dibromure de l'acide éthylcrotonique;

2° Les acides β - γ donnent des *dioxy-acides* que l'acide chlorhydrique étendu transforme en *oxylactones* neutres, qu'on peut séparer en épuisant le liquide alcalin au moyen de l'éther. Ainsi, l'acide isophénylcrotonique fournit la *phényloxybutyrolactone* $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2$

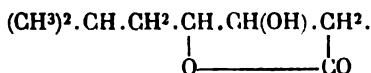


+ $1/2\text{H}^2\text{O}$, qui fond à 76-77°, et peut facilement être transformée en acide *phényldioxybutyrique*



lequel fond à 148° en perdant de l'eau, et régénérant l'oxylactone.

L'acide iso-octylénique $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COOH}$, obtenu par la distillation de l'acide isobutylparaconique, se transforme en oxylactone liquide :



3° Les acides γ - δ , comme, par exemple, les acides cinnaménylpropionique et hydrosorbique, fournissent également des oxylactones neutres.

C'est là une méthode générale que l'auteur se propose d'appliquer aux acides crotoniques, angéliques, tigliques, coumariques et coumariniques, etc.

A. FB.

Présence d'acide oléique dans l'huile d'arachides; absence de l'acide hypogéique; L. SCHEN (*D. ch. C.*, t. 31, p. 878). — L'auteur a constaté sur deux échantillons d'huile d'arachides, l'un commercial, l'autre préparé par lui-même, que cette huile ne renferme pas trace d'acide hypogéique $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}_2$, mais uniquement comme acide de la série oléique, l'acide oléique

$C^{16}H^{34}O^2$. Cet acide a été caractérisé par son point de fusion, aussi bien que par l'analyse d'un grand nombre de ses sels.

A. FB.

Présence d'acide lignocérique $C^{24}H^{48}O^2$, accompagnant l'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2$, dans l'huile d'arachides; Ph. KREILING (*D. ch. G.*, t. 21, p. 880). — On saponifie l'huile par la soude chaude, et on traite le savon par l'acide chlorhydrique étendu, bouillant, jusqu'à ce que la couche surnageante d'acide gras soit parfaitement limpide; cette couche une fois solidifiée et froide, on la lave à l'eau chaude; puis on la dissout dans l'alcool chaud, à 95 0/0. Par le refroidissement, il se forme un dépôt floconneux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses, fusibles à 81°, répondant à la formule $C^{24}H^{48}O^2$ de l'acide *lignocérique*. Son *éther éthylique* cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 55°, se décomposant partiellement à 100°; l'*éther méthylique* fond à 58°.

Les eaux-mères alcooliques, qui ont laissé déposer l'acide lignocérique, renferment de l'acide *arachidique*; on évapore l'alcool, on saponifie le résidu, on décompose le savon par l'acide chlorhydrique, et par des cristallisations répétées dans l'alcool, en rejetant chaque fois le premier dépôt cristallin, qui renferme encore de l'acide lignocérique, on obtient l'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2$, fusible à 74°,5.

L'auteur n'a pas reconnu dans l'huile d'arachides, la présence de l'acide palmitique. La proportion d'acide arachidique est d'environ quatre fois celle de l'acide lignocérique.

A. FB.

Action de l'argent sur l'éther dibromosuccinique; J. GORODETZKY et C. HELL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 180t). L'éther dibromosuccinique, dissous dans l'éther de pétrole et traité à chaud par l'argent précipité, se transforme intégralement en éther fumarique.

CH. C.

Sur les amides de l'acide carbonique dans la plus large acception du mot; F. EMICH (*Mon. f. Ch.*, t. 3, p. 378). — Lossen et Schieferdecker considèrent comme *amides de l'acide carbonique*, tous les corps dont on peut concevoir la formation par union d'acide carbonique et d'ammoniaque avec élimination d'eau et ceux qui, par hydratation, peuvent être dédoublés en

acide carbonique et en ammoniacque. Tous ces corps peuvent être représentés par la formule :



Parmi les produits de l'action de l'acide carbonique (oxychlorure de carbone ou éther chloroxycarbonique) sur l'ammoniacque ou la sodiumamide AzH_2Na , on peut citer :

L'acide carbamique.....	CH^3AzO^2
L'urée.....	$\text{CH}^4\text{Az}^2\text{O}$
La cyanamide.....	CH^2Az^2
La guanidine.....	CH^5Az^3
L'acide cyanurique.....	$\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^3$
L'acide mélanurénique.....	$\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2$

Il y a encore une foule d'autres corps qui ne prennent pas directement naissance par déshydratation d'un mélange d'acide carbonique et d'ammoniacque, mais qui sont des produits de la réaction de ces corps les uns sur les autres ou sur des corps analogues. Ainsi le mellon, qui prend naissance dans la décomposition des sulfocyanates si analogues aux cyanates, et qui ne contient plus de soufre, rentre dans la catégorie des amides de l'acide carbonique.

L'auteur a démontré que la décomposition des amides de l'acide carbonique en acide carbonique et en ammoniacque se faisait d'une manière quantitative, soit par ébullition avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, soit par ébullition avec de l'acide phosphorique, soit par fusion avec de la soude.

Ses recherches ont porté sur l'acide cyanique, la cyamélide, l'urée, la cyanamide, la guanidine, l'acide carbamique, l'acide cyanamidocarbonique, le biuret, l'acide amidodicyanique, la dicyanodiamidine, la dicyanodiamide, le biguanide, l'acide cyanurique, l'acide cyanilique, la carbonyldiurée, l'acide mélanurémique, l'amméline, la mélamine, le biuretdicyanamide, le carbonyldibiuret, le mellon, le mélam, l'acide cyamélurique, l'ammélide, le mélem et l'hydromellon.

L. BV.

Action du pentasulfure de phosphore sur l'urée ;
C. von KUTSCHIG (*Mon. f. Chem.*, t. 9, p. 406). — On mélange intimement dans un grand ballon 1 molécule de pentasulfure de phosphore et 2 molécules d'urée finement pulvérisée, puis on chauffe au bain-marie. Vers 90° la masse se liquéfie et l'on observe un dégagement tumultueux d'hydrogène sulfuré. Quand il est calmé, on verse de l'eau dans le ballon, le dégagement recommence avec énergie ; puis, lorsqu'il est terminé, on filtre et on

concentre le liquide au bain-marie. Il se dépose d'abord du phosphate acide d'ammoniaque, puis un corps que l'on achève de purifier par cristallisation. Le rendement n'est que de 15 à 20 0/0 de l'urée employée.

Traitée par le noir animal, la substance obtenue est incolore, peu soluble dans l'alcool et a une réaction acide. Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en ammoniaque et hydrogène sulfuré, et laisse une masse poreuse blanche. L'analyse lui assigne la formule $C^2H^8Az^3PS^2O^2$.

Dissoute dans l'eau et acidulée par l'acide acétique, elle donne avec l'acétate d'argent un précipité blanc, peu stable, de formule $C^2H^7AgAz^3PS^2O^2$.

Si on verse au contraire peu à peu sa solution aqueuse dans l'azotate d'argent ammoniacal, on obtient la combinaison

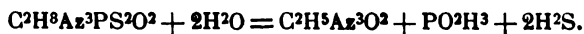


encore plus altérable à la lumière.

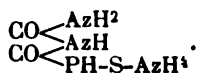
Elle est très stable vis-à-vis des acides. Par l'action de l'eau de brome à froid, ou par distillation avec la lessive de soude, la substance perd seulement le tiers de son azote.

L'auteur a cherché à lui enlever le soufre en la chauffant pendant une heure avec 5 parties d'oxyde de plomb. Il se forme du sulfure et du phosphate de plomb et il reste en solution du biuret. Il se produit en même temps un corps sulfuré non étudié.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, soit dans un courant de gaz carbonique, soit en tube scellé pour éviter l'oxydation, elle donne de l'hydrogène sulfuré et du biuret. Le phosphore passe à l'état d'acide hypophosphoreux selon l'équation



D'après toutes ces réactions, l'auteur propose la formule de constitution suivante :



L. BV.

Action des sulfates alcalins sur les carbures trichlorés ; R. OTTO et W. OTTO (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1691).

— Le chloroforme est sans action sur le benzènesulfate de sodium ; le méthylchloroforme, au contraire, réagit sur ce sel dans une chauffe de huit heures, à 130-140° en tubes scellés ; il se forme de

l'éthylènediphénylsulfone $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$ et de l'acide benzinesulfonique.

Avec le phénylchloroforme $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$ la réaction n'est plus la même; il se forme de la benzylphénylsulfone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ et de l'acide benzinesulfonique.

Dans aucun cas, il n'a donc été possible de préparer une trisulfone; et les résultats que l'on obtient avec le méthylchloroforme qui donne naissance à une disulfone, tandis que le phénylchloroforme ne produit qu'une monosulfone, peuvent s'expliquer ainsi : la disulfone a pris naissance par remplacement de 2 atomes de chlore par 2 radicaux $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, le troisième atome de chlore étant remplacé par l'hydrogène; or, ceci ne peut avoir lieu que par suite d'une migration d'atomes : la disulfone peut donc être considérée

comme un dérivé du corps $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$.

Cette migration d'atomes est impossible dans le phénylchloroforme; il ne peut donc pas se former de disulfone, mais seulement une monosulfone, par remplacement de Cl^3 par H^3 et du troisième atome de chlore par $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. CH. C.

Action de l'acide cyanhydrique sur le galactose ;
H. MILIANI (*D. ch. G.*, t. 21, p. 915). — L'auteur remarque, comme l'a déjà fait M. Maquenne (*C. R.*, t. 106, p. 286), que l'acide galactose-carbonique $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$, contrairement à ses isomères dérivés des autres sucres, est cristallisable à la température ordinaire, et que l'action de la chaleur le transforme en un anhydride, une lactone non cristallisable. C'est là une analogie avec l'acide galactonique $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ (*Bull.*, t. 45, p. 760) que l'auteur a vérifiée en préparant l'acide galactose-carbonique par l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose.

On abandonne à la température ordinaire, dans un vase bien clos, 30 grammes de galactose pulvérisé avec 6 centimètres cubes d'eau, la quantité calculée d'acide cyanhydrique à 50 0/0 et une goutte d'ammoniaque. Au bout de 6 à 8 heures, tout le sucre a disparu, et il se forme, avec une élévation de température notable, un dépôt d'aiguilles blanches, dont la quantité augmente très rapidement. Au bout de 12 heures, on ajoute à la masse son volume d'eau, on agite et on filtre. On obtient ainsi l'amide de l'acide galactose-carbonique, dont le poids s'élève à 40 ou 50 0/0 du poids du sucre employé. On chauffe cette amide au bain-marie avec un excès

de lait de chaux récemment préparé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On obtient une masse cristalline qu'on met en suspension dans l'eau froide et qu'on décompose par l'acide oxalique. On filtre et on évapore dans le vide sec. On a ainsi de fines aiguilles, qu'on purifie par une cristallisation à froid dans le vide. Les aiguilles blanches qui se déposent fondent à 145° et répondent à la formule $C^7H^{14}O^8$. L'action de la chaleur sur l'acide galactose-carbonique, même en solution, le transforme en anhydride amorphe. Ce sont là des propriétés analogues à celles de l'acide galactonique.

Le sel de potassium $2C^7H^{13}O^8K + H^2O$, cristallise en prismes incolores perdant leur eau en fondant à 110° .

En réduisant 5 grammes de l'acide galactose-carbonique par 5 grammes de phosphore rouge et 80 grammes d'acide iodhydrique concentré, on obtient un liquide qu'on étudie comme l'auteur l'a indiqué antérieurement (*Bull.*, t. 46, p. 679); il renferme de petites quantités d'acide heptylique et, comme produit principal, une lactone bouillant à 231° . Cette lactone, traitée par l'hydrate de baryum, fournit le sel de baryum $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$ de l'acide γ -oxyheptylique normal; l'acide heptylique donne un sel de calcium $(C^7H^{13}O^3)^2Ba + H^2O$, présentant les propriétés de l'heptylate normal.

L'acide galactose-carbonique doit donc être considéré, de même que l'acide dextrose-carbonique, comme un acide hexaoxyheptylique normal.

A. FB.

Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres. III; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 988). — *Phlorose*. — Sous ce nom, Hesse décrit un sucre très voisin du dextrose, mais doué d'un pouvoir rotatoire moindre, qu'on obtient en traitant la phloridzine par les acides. Le dérivé phénylhydraziné prouve que les deux sucres sont identiques, fait déjà signalé par Rennie (*Bull.*, t. 50, p. 189).

Crocose. — Même conclusion pour ce sucre, décrit par Kayser (*Bull.*, t. 45, p. 46).

Formose. — D'après Lœw, ce sucre ne donnerait qu'une osazone $C^{18}H^{22}Az^4O^3$. L'auteur a constaté que la phénylformosazone analysée par Lœw est un mélange d'au moins deux osazones; que l'une d'elles répond à la formule $C^{18}H^{22}Az^4O^4$, et que c'est l'osazone normale d'un sucre $C^6H^{12}O^6$. Il a opéré soit avec le formose purifié, soit avec le produit brut de l'action de la chaux sur l'aldéhyde formique.

Si l'on chauffe pendant quelques heures au bain-marie une solution de formose à 5 ou 10 0/0 avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium, il se sépare une huile brune qui augmente en quantité par le refroidissement et ne tarde pas à devenir solide. On filtre, on lave le produit à l'eau, on le sèche, on le lave plusieurs fois avec de la benzine froide. Il reste alors une poudre cristalline jaune, qui fond à 100-110°. C'est un mélange de plusieurs corps qu'on peut séparer en profitant de leurs différences de solubilité dans l'éther et l'éther acétique. Le plus soluble, pour lequel l'auteur conserve le nom de phénylformosazone, est le composé $C^{16}H^{22}Az^4O^4$; pour l'isoler, on agite le produit brut avec une assez grande quantité d'éther. Une partie de la formosazone se dissout; le résidu est dissous dans l'éther acétique chaud, qui, par le refroidissement, laisse déposer les produits les moins solubles. Les eaux-mères retiennent la formosazone; en les évaporant, ainsi que l'éther qui a servi antérieurement au lavage du produit brut, on obtient une huile brune qui se prend en masse, et qui, dissoute dans 300 fois son poids d'eau, fournit de fines aiguilles jaunes de formosazone. Ce corps, encore impur très probablement, fond à 130-144°; il est assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther acétique, moins soluble dans la benzine.

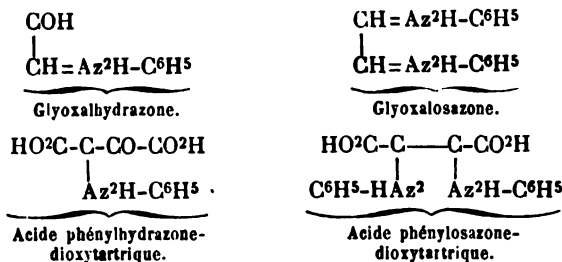
Les produits les moins solubles dans l'éther acétique et l'éther, purifiés par plusieurs cristallisations, fondent vers 200°; les nombres fournis par les analyses sont intermédiaires entre ceux qui conviennent aux formules $C^{17}H^{26}Az^4O^3$ et $C^{18}H^{32}Az^4O^4$. Il y a enfin une osazone fusible à 204°, que le produit brut renferme en faible quantité, et qui se rapproche, par sa faible solubilité dans l'alcool chaud, de la phénylglucosazone et l' α -phénylacrosazone. On l'obtient comme résidu de l'épuisement du produit brut par l'eau bouillante, ou bien en épuisant les portions les plus solubles par de petites quantités d'alcool chaud.

Contrairement à l'opinion de Löw, on obtient également la phénylformosazone en partant du méthylénitane de Butlerow. Le formose de Löw doit être considéré comme un mélange; il est plus pur que le produit de l'action de l'eau de chaux sur l'aldéhyde formique obtenu par Butlerow, mais c'est néanmoins au savant russe que revient l'honneur de la découverte de ce nouveau sucre.

A. FB.

Sur les hydrazones; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 984). — L'auteur propose de donner aux combinaisons des hydrazines avec les aldéhydes et les acétones le nom général d'*hy-*

drazones; pour les dihydrazones qui renferment deux restes d'hydrazine voisins, on emploierait le nom d'*osazone*, que l'auteur a déjà proposé. Comme ces combinaisons se font surtout avec la phénylhydrazine, on peut supprimer le mot *phényl*. Ex.



Si les deux groupes hydrazoniques ne sont pas voisins, la combinaison prendra le nom de *dihydrazone*.

Constitution des hydrazones. — Les hydrazones doivent être considérées comme une nouvelle classe de corps isomériques, mais non identiques, avec les combinaisons azoïques. Ils se forment de la même manière avec les hydrazines primaires et les hydrazines secondaires; l'ébullition avec les acides régénère l'hydrazine et ne donne d'indols que dans quelques cas particuliers.

L'auteur admet que ces corps renferment le groupement $\text{R}-\text{AzH}-\text{Az}=\text{C}=\text{}$; les recherches récentes de Philips (t. 49, p. 151) sur la benzylidènephénylhydrazine semblent confirmer cette hypothèse.

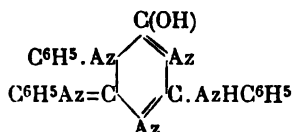
Point de fusion des hydrazones. — L'auteur fait remarquer que les hydrazones se décomposent en fondant, et qu'on n'obtient de point de fusion constant qu'autant qu'on chauffe très rapidement.

A. FB.

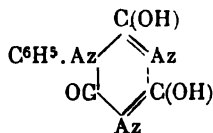
Action des acides minéraux sur l'acide saccharique; H. SCHRÖTTER (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 442). — O. Sohurt et B. Tollens ont annoncé que, comme l'acide mucique, son isomère, l'acide saccharique, chauffé avec des acides minéraux étendus, donnait de l'acide déhydromucique. L'auteur a confirmé la vérité de cette assertion.

Il a constaté de plus que l'acide déhydromucique ne réagissait ni sur l'anhydride acétique, ni sur l'hydroxylamine. Il donne avec cette base un sel d'hydroxylamine. Le produit obtenu, en partant de l'acide mucique et de l'oxyammoniaque n'est autre que le mucate neutre d'hydroxylamine $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4(\text{CO}^2\text{AzH}^4\text{O})^2$. L. BV.

Sur l'acide monophénylisocyanurique; sur une quatrième triphénylmélatamine et sa transformation en triphénylmélatamine normale; B. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 867). — L'auteur a décrit antérieurement (*Bull.*, t. 48, p. 665) une *triphénylthiamméline*, résultant de la combinaison de l'isosulfocyanate de phényle et de la phénylcyanamide et une *triphénylamméline*, qui en dérive par suite du remplacement du soufre par l'oxygène, et qui a la constitution :

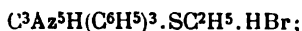


Chauffé avec de l'acide chlorhydrique fumant à 160-170°, ce corps perd de l'aniline et se transforme en acide *monophénylisocyanurique* :

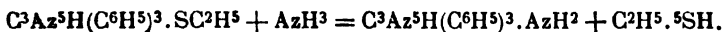


Le sel d'argent de cet acide cristallise en lamelles brillantes, très peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

L'auteur a également décrit brièvement une nouvelle *triphénylmélatamine* dont la constitution a déjà été indiquée (t. 48, p. 662), et qu'on prépare de la manière suivante. On chauffe la phénylthiamméline avec du bromure d'éthyle et de l'alcool absolu; on obtient une solution de bromhydrate de mercaptide



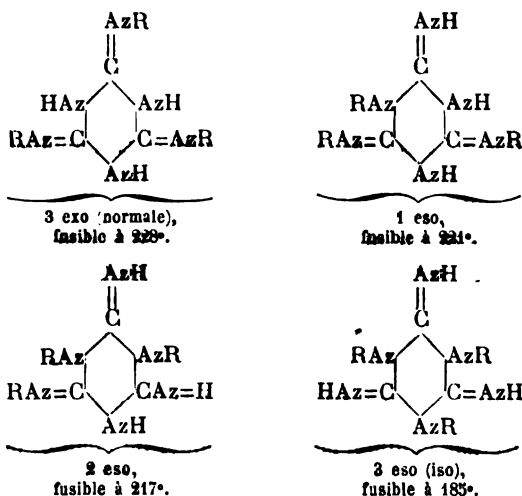
on sursature par l'ammoniaque, on ajoute de l'eau et on chauffe la base qui se sépare pendant quelques heures à 100° en tubes scellés avec de l'ammoniaque alcoolique. La réaction a lieu suivant l'équation :



La liqueur est évaporée au bain-marie, pour chasser l'ammoniaque, le mercaptan et l'alcool, et le résidu est chauffé doucement avec de l'acide chlorhydrique étendu. On filtre (il sera plus loin question du résidu insoluble) et on précipite par le carbonate de sodium. La base cristallise dans l'alcool bouillant en petits prismes fusibles à 221° répondant à la formule $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{AzHC}^6\text{H}^5)^3 = \text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Az}^6$.

Le chlorhydrate et le sulfate sont très solubles dans l'eau; l'azotate l'est moins et cristallise en lamelles; le chloroplatinate est insoluble dans l'eau bouillante et l'alcool.

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps la solution chlorhydrique de la triphénylmélatamine au bain-marie, ou la triphénylmélatamine avec de l'acide chlorhydrique fumant à 125°, le groupe amidogène est remplacé par un oxyhydrile et il se forme le chlorhydrate presque insoluble de la triphénylamméline; et comme, à 160°, l'acide chlorhydrique transforme ce corps en acide monophénylisocyanurique, la triphénylmélatamine ne doit contenir qu'un radical phényle dans le noyau de la molécule. Désignant une semblable situation par *oso* et par *exo* les groupes phényle (R) qui sont dans une chaîne latérale, l'auteur assigne la constitution suivante aux quatre triphénylmélatamines, en remarquant que le point de fusion est d'autant plus élevé qu'il y a plus de radicaux phényle dans les chaînes latérales :



Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, dont il a été question plus haut, à propos de la préparation de la triphénylmélatamine fusible à 221°, augmente en quantité lorsque la température de la réaction s'élève de 100 à 150°; ce résidu est formé par la triphénylmélatamine normale, qu'on peut obtenir directement en chauffant l'isomère fusible à 221°, avec de l'ammoniaque alcoolique à 150°. Comme on trouve aussi dans les produits de la réaction de l'aniline et une diphenylmélatamine, renfermant probablement les deux groupes phényle dans des chaînes latérales, il y

a lieu d'admettre que la réaction se passe en deux temps : l'ammoniaque échange le groupe AzR du noyau contre un groupe AzH , et le groupe AzH situé hors du noyau, réagissant avec l'aniline, se change en AzR .

On trouve, en outre, dans les produits de la réaction, de la triphénylamméline, l'action de l'ammoniaque ayant remplacé dans la mercaptide SC^2H^5 par OH . Pour extraire tous ces produits, on dissout dans l'alcool bouillant les chlorhydrates du résidu de l'action de l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute du carbonate de sodium et de l'eau chaude. Après refroidissement, il ne reste en solution qu'une partie de la diphenylmélamine qu'on isole par évaporation de l'alcool. Les bases qui se sont séparées pendant le refroidissement abandonnent à l'alcool bouillant les deux mélamines ; la triphénylamméline est presque insoluble dans ce dissolvant.

Le meilleur procédé pour séparer de la triphénylmélamine la diphenylmélamine qui l'accompagne toujours dans la cristallisation des chlorhydrates dans l'alcool étendu froid (bien que celui de la première base soit beaucoup moins soluble que celui de la seconde) consiste à chauffer la triphénylmélamine pendant quelques heures à 125° avec de l'acide chlorhydrique fumant, qui décompose d'abord le dérivé diphenylé ; on dissout le produit de la réaction dans l'alcool en ajoutant un excès de soude et un volume d'eau bouillante égal au volume de la solution. La base cristallise en fines aiguilles, fusibles à 228° .

Les chloroplatinates des deux bases sont faciles à séparer : celui de la triphénylmélamine est peu soluble et cristallise dans l'alcool en aiguilles répondant à la formule $C^{21}H^{18}Az^6.HCl.\frac{Pt}{2}Cl^3$; l'autre cristallise ensuite en aiguilles groupées en sphères, répondant à la formule $C^{15}H^{14}Az^6.HCl.\frac{Pt}{2}Cl^3$. En réduisant le chloroplatinate de triphénylmélamine en solution alcoolique, par la poudre de zinc, on ne régénère pas la base, mais on obtient une base fusible à 146° , qui cristallise en lamelles hexagonales.

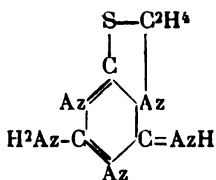
Chauffée pendant 3 heures à 180° avec de l'acide chlorhydrique fumant, la triphénylmélamine fusible à 228° fournit du chlorhydrate d'aniline et de l'acide cyanurique ; la constitution qui a été indiquée plus haut est donc celle qui lui convient.

La diphenylmélamine fond à $202-204^\circ$. Il reste encore, pour fixer sa constitution, à savoir si l'action des acides la transforme en

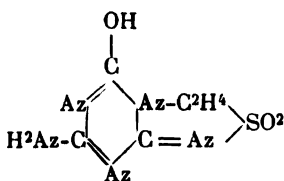
acide cyanurique ou en acide phénylcyanurique ; cependant la propriété qu'elle partage avec la triphénylmélatrine normale d'avoir un chlorhydrate insoluble dans l'eau, propriété qui la sépare des autres triphénylmélatrines, rend acceptable l'idée que ses deux groupes phényle sont hors du noyau.

A. FB.

Dérivés cyanuriques de la taurine ; B. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 874). — Lorsqu'on chauffe la thiamméline à 120° avec du bromure d'éthylène et de l'alcool, on obtient le bromhydrate d'une nouvelle base, l'*éthylène-thiamméline* :



Si l'on fait passer un courant de chlore dans la solution, légèrement chauffée, du chlorhydrate de cette base, obtenu en faisant digérer le bromhydrate avec du chlorure d'argent, il se forme un précipité presque insoluble de lamelles brillantes, qu'on purifie par des lavages à l'eau bouillante, et qui sont formées par l'anhydride interne de la *tauro-amméline* :

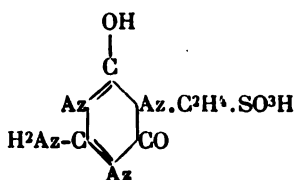


Ce corps rougit le tournesol ; il se dissout dans les bases, en particulier dans l'ammoniaque ; sa solution ammoniacale perd de l'ammoniaque par évaporation au bain-marie et fournit le composé primitif. Les acides le dissolvent ; les bases le précipitent de sa solution. L'azotate est une poudre blanche.

A côté de ce corps, il s'en produit un autre, qu'on peut obtenir directement en chauffant le bromhydrate d'éthylène-thiamméline avec de l'acide azotique étendu. Ce corps cristallise dans l'eau chaude en petits prismes transparents, répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}^9\text{S}^2\text{O}^8$. Il résulte de la combinaison de 2 molécules de tauro-amméline avec élimination d'une molécule d'ammoniaque, combinaison qui est à la tauro-amméline ce que le mélam $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{AzH}^2)^2$.AzH. $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{AzH}^2)^2$ est à la mélamine $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{AzH}^2)^3$.

Ce corps, pour lequel l'auteur propose le nom de *taurodiamméline*, brunit à 270°; à 290°, il ne fond pas encore. Il rougit le tournesol, déplace l'acide carbonique des carbonates, donne des sels très solubles d'ammonium, de potassium, de sodium, de calcium, de baryum. Le sel d'ammonium est incomplètement décomposé par évaporation au bain-marie. Les acides, même l'acide acétique, précipitent l'acide des solutions de ses sels. Le sel d'ammonium fournit, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, qui se dissout à chaud dans l'ammoniaque et cristallise par le refroidissement en aiguilles microscopiques; il donne aussi, avec le sulfate de cuivre, un sel cupro-ammonique, qui cristallise en grandes lames bleu foncé.

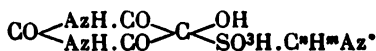
Bouilli avec de l'eau de baryte, ce corps fournit un nouvel acide qui, séché à 120°, répond à la formule de la *tauro-ammélide* :



Il fond à 265-270° en se décomposant. Il reste encore à élucider comment se produit la réaction qui donne lieu à ce composé.

A. FB.

Sur les combinaisons de l'alloxane avec les bisulfites des bases organiques; G. PELLIZZARI (Orosi, juin 1888). — L'alloxane est susceptible de s'unir par un des groupes CO qu'elle renferme aux bisulfites alcalins; l'auteur s'est assuré qu'on peut généraliser la formation de produits analogues en remplaçant les alcalis par les bases organiques. On obtient ainsi des corps du type



Pour les préparer, on verse une dissolution d'alloxane dans la dissolution de la base saturée d'acide sulfureux; la combinaison s'effectue avec un léger dégagement de chaleur et, si les dissolutions sont suffisamment concentrées, le produit formé se sépare à l'état cristallisé. Ces corps sont assez stables; ils peuvent être desséchés dans le vide sans perdre de l'acide sulfureux.

L'auteur a obtenu et analysé les combinaisons de l'alloxane avec les bisulfites des bases suivantes : éthylamine, phénylamine, méthylphénylamine, diméthylphénylamine, benzidine, tolidine, acide

amidobenzoïque, acide amidosuccinique, pyridine, pipéridine, quinoléine, strychnine, brucine, vératrine, morphine, cinchonine et quinine.

G. DE B.

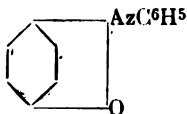
Sur la cholamide et l'hippuramide; G. PELLIZARI (Orosi, juin 1888). — En chauffant, pendant dix à douze heures, à 160-170° de l'acide glycocholique avec de l'ammoniaque alcoolique, on obtient un liquide qui, évaporé au bain-marie, donne un résidu pâteux. Ce dernier, lavé à l'eau et traité par l'alcool à 25 0/0, fournit de longues aiguilles soyeuses, hygroscopiques, fusibles à 125° et insolubles dans les acides et dans les alcalis. Ce corps est de la cholamide $C^{23}H^{30}O^6.CO.AzH^3$. Il s'est formé en même temps de la glycocole-amide.

Hippuramide $C^6H^5.CO.AzH.CH^3.CO.AzH^3$. — En chauffant vers 200° de l'acide hippurique avec de l'ammoniaque alcoolique, on obtient, par cristallisation, du produit dans l'eau bouillante, des aiguilles brillantes, fusibles à 183°, constituées par l'amide de l'acide hippurique.

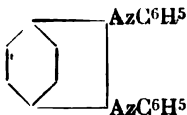
Si l'on chauffe le tube scellé vers 260°, l'hippuramide formée en premier lieu se scinde, sous l'influence de l'ammoniaque, en benzamide $C^6H^5CO.AzH^3$ et en glycocollamide $AzH^3.CH^3.CO.AzH^3$. La benzamide formée réagit en partie sur l'alcool avec formation d'éther benzoïque.

G. DE B.

Action de l'aniline sur la quinonophénylimide et le diphenylparazophénylène. Synthèse du diamidequinonanile et de l'azophénine; E. de BANCROWSKI (Mon. f. Ch., t. 9, p. 414). — Dans un précédent mémoire (Bull., t. 99, p. 184), l'auteur a démontré que la formation de la quinonophénylimide



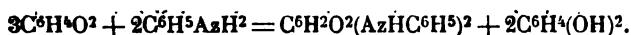
en partant de la paroxydiphénylamine, et que celle du diphenylparazophénylène



en partant de la diphenylparaphénylènediamine symétrique étaient

complètement analogues à celle de la quinone au moyen de l'hydroquinone. L'auteur va démontrer dans le présent mémoire que ces deux corps se comportent comme la quinone, en particulier, en présence d'aniline.

D'après Hofmann et Wichefhaus, l'aniline réagit sur la quinone d'après l'équation :



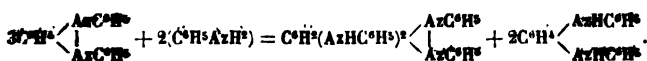
Il se forme de la quinonedianilide et de l'hydroquinone.

La quinonophénylimide donne la même réaction :



On obtient une dianilide, le dianilidoquinonanile et la paroxydiphénylamine primitive.

Avec le diphenylparazophénylène :



Le produit correspondant au dianilidoquinonanile est ici l'azophénine, qui aurait ainsi pour formule $\text{C}^{30}\text{H}^{24}\text{Az}^4$ et non $\text{C}^{36}\text{H}^{28}\text{Az}^5$, formule qui lui a été donnée par Witt.

La quinonophénylimide réagit très facilement sur l'aniline ; l'action se fait même à froid, mais lentement. On chauffe une partie de quinonophénylimide avec 15 à 20 parties d'aniline au bain-marie pendant une quinzaine de minutes ; puis on verse le tout dans un grand excès d'alcool. Il se forme un précipité cristallin d'un brun rouge foncé, qu'on débarrasse de l'excès d'aniline en le lavant sur le filtre avec de l'alcool. On le fait ensuite cristalliser dans ce dernier. Il se forme de petits cristaux brun-rouge, complètement insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool froid. Leur solution dans l'acide sulfurique est d'un rouge sang foncé. Ils fondent à $196-197^\circ$, et présentent toutes les propriétés qui ont été indiquées par Zincke.

La paroxydiphénylamine est restée dans les eaux-mères anilidoalcooliques. Pour l'obtenir, on distille l'alcool, puis on traite le résidu par un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'aniline. En distillant ensuite à feu nu jusqu'à 300° , la paroxydiphénylamine passe. Pour la purifier, on la dissout dans l'acide chlorhydrique qu'on additionne d'une solution concentrée d'acétate de sodium. La liqueur se trouble et au bout de quelque temps la paroxydiphénylamine se dépose à l'état cristallin. Après une nouvelle cristallisation, elle fond à 70° . On peut facilement la transformer à nouveau

en quinonephénylimide en traitant sa solution benzinique par l'oxyde de mercure.

Une partie de diphénylparazophénylène est chauffée dans un petit ballon à une température de 100 à 110° avec 15 à 20 parties d'aniline. On fait durer la chauffe quinze à trente minutes. Par refroidissement se précipitent de petites lamelles d'un rouge grenat; l'aniline retenant de la même substance en solution. On précipite cette aniline par un grand excès d'alcool; il se forme un dépôt brun rouge qu'on filtre et qu'on lave avec de l'alcool. On fait ensuite cristalliser le tout dans la benzine. On obtient des lamelles d'un rouge-grenat vif, qui fondent à 232°. Cette substance se dissout dans l'acide sulfurique avec une solution d'un rouge violacé, qui, à 300°, devient bleue, et, étendue d'eau, montre une fluorescence d'un rouge carmin.

Cette substance est l'azophénine. On retire des eaux-mères l'aniline et la diphénylparaphénylènediamine, en suivant le même procédé qui a permis d'extraire la peroxydiphénylamine. La diphénylparaphénylènediamine fond à 132°.

L'azophénine est presque insoluble dans l'alcool; pour avoir un bon rendement, il est nécessaire de ne pas chauffer le mélange réagissant au delà de 110°. A des températures plus élevées, il se forme des indulines.

L. BV.

Sur la constitution des produits obtenus par l'action de l'acide nitrique concentré sur le triméthylpyrogallol; W. WILL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2020).

— Gallate de méthyle $C^6H^2(OH)^3_{(3,4,5)}(CO.OCH^3)_{(1)}$. — On dissout l'acide gallique dans l'alcool méthylique et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à saturation.

On évapore l'alcool, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther. On agite la dissolution éthérée avec du carbonate de baryum, qui s'empare de l'acide gallique inattaqué, on filtre et on évapore l'éther. On obtient ainsi le gallate de méthyle sous la forme de cristaux incolores, hydratés et fusibles à 192°, avec décomposition.

Triméthylgallate de méthyle $C^6H^2(OCH^3)^3COOCH^3$. — Le corps précédent est chauffé dans un appareil à reflux avec 1 partie de KOH et 3 parties d'iodure de méthyle jusqu'à réaction neutre. On précipite par l'eau; on enlève l'acide inaltéré par un alcali, on reprend par l'éther et on fait cristalliser. On obtient ainsi un corps incolore, fusible à 81° et distillant sans décomposition à 274-275°.

Acide triméthylgallique $C^6H^2(OCH^3)^3CO^3H$. — Le corps pré-

cèdent, soumis à une ébullition de quelques minutes avec la potasse alcoolique, se transforme en acide triméthylgallique, qui cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 167°.

Pyrogallocarbonate de méthyle $C^6H^3(OH)^3_{(2,3,4)}(COOCH^3)_{(1)}$.—

Ce corps se forme, quoique plus difficilement, comme le dérivé correspondant de l'acide gallique. Par cristallisation du produit dans l'eau, on obtient de longues aiguilles incolores, renfermant $2,5H^2O$, qui sont éliminés déjà au-dessous de 100°. Le corps anhydre fond à 151-152°.

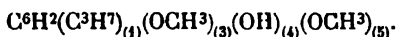
Triméthylpyrogallocarbonate de méthyle



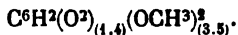
Ce corps est liquide encore à 0° et bout sans décomposition à 281°. Par saponification au moyen de potasse alcoolique fraîchement préparée, on obtient l'acide qui cristallise aisément dans l'éther aqueux et fond à 99°.

Triméthylpropylpyrogallol $C^6H^3(C^3H^7)(OCH^3)^3$.— On obtient ce corps en traitant par CH^3I et la potasse le diméthylpropylpyrogallol contenu dans le goudron de hêtre. C'est un liquide incolore bouillant à 164° et insoluble dans l'eau. L'acide nitrique concentré le transforme en diméthoxyquinone, fusible à 149°.

Si on effectue l'oxydation avec une dissolution aqueuse de permanganate, on obtient de l'acide triméthylgallique, fusible à 167°. Cette réaction donne la constitution du propyldiméthylpyrogallol, qui est représentée par la formule suivante :



La diméthoxyquinone, qui en dérive, a pour formule



G. DE B.

Recherches sur l'apiol (II); G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2129).— Dans une précédente communication, les auteurs ont indiqué les relations qui unissent l'apiol et l'isapiol, l'aldéhyde et l'acide apioliques avec l'apion. Ils décrivent avec plus de détails la préparation et les propriétés de ces composés, notamment de l'aldéhyde dont l'aldoxime, traitée par l'anhydride acétique, fournit un dérivé acétylé $C^{10}H^{10}O^4AzO$. C^3H^3O , fusible à 129°. Ces trois composés se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une coloration jaune qui passe au vert-olive sous l'action de la chaleur.

L'aldéhyde apiolique, en solution dans l'acide acétique, donne par

l'acide nitrique un dérivé nitré fusible à 137° et correspondant à la formule $C^7H^7AzO^5$.

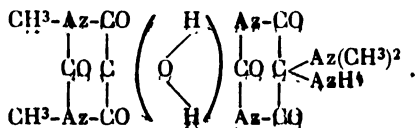
Dans les mêmes conditions, l'acide apiolique fournit en outre une combinaison nitrée déjà obtenue par Ginsberg et fondant à 118°. Sa composition paraît être $C^8H^8Az^2O^7$. Toutefois les auteurs ne considèrent pas ces deux formules comme absolument certaines.

Ils ont aussi cherché à établir la constitution du noyau de ces composés. L'acide apiolique, traité à 100° par l'acide iodhydrique, donne des produits résineux, et il se dégage de l'iodure de méthyle. Cette réaction, effectuée quantitativement d'après la méthode de Zeisel (*Bull. t. 40*, p. 514), permet de conclure que l'acide apiolique renferme deux groupes OCH^3 .

Par sa facilité à donner des dérivés nitrés, il convient de le rattacher à la série aromatique. Aussi les auteurs proposent-ils, pour l'apion la formule $C^6H^2-\overset{O}{\underset{\equiv(OCH^3)^2}{\text{O}}}>CH^2$, l'acide apiolique étant l'acide apioncarbonique.

L. RV.

Sur la murexoïne; O. BRUNN (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 513). — D'après Gerhardt, la murexoïne de Rochleder est une tétraméthylmurexide. Si telle est la constitution de cette matière, elle doit, sous l'influence des acides, se scinder en diméthylalloxane et en diméthyluracile, par fixation de 1 molécule d'eau d'après le schéma suivant :



Les expériences de l'auteur prouvent que cette formule n'est pas exacte. La murexoïne traitée par l'acide chlorhydrique à froid jusqu'à décoloration, se scinde en acide diméthylparabanique et en un corps qui se décompose à 250-260° sans fondre et dont on n'a pu établir la formule.

La murexoïne, qui a servi pour ces recherches a été préparée en partant de caféine. Ce corps est transformé en diméthylalloxane par le procédé de Fischer, et cette dernière en tétraméthylalloxantine par l'hydrogène sulfuré; la tétraméthylalloxantine est exposée en couches minces à l'air humide chargé de vapeurs ammoniacales et purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante.

On obtient ainsi la murexoïne en petits prismes, qui acquièrent

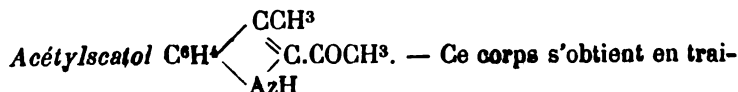
l'éclat métallique par le frottement et se dissolvent difficilement dans l'eau et dans l'alcool en donnant une liqueur de la couleur des dissolutions de permanganate de potassium. Les alcalis décolorent la marexoïne avec dégagement d'ammoniaque. La marexoïne se sublime sans fondre à 230°. Ses dissolutions se décolorent à la longue ; l'ébullition fait réapparaître la coloration primitive.

G. DE B.

Sur les dérivés acétylés du méthylkétole et du scatol ; G. MAGNANINI (D. ch. G., t. 21, p. 1936). — L'auteur a cherché à préparer les dérivés acétylés de l'indol, dans lesquels le radical acétyle soit directement uni à l'azote. Il a obtenu le dérivé du méthylkétole en chauffant ensemble l'anhydride acétique avec du méthylkétole et de l'acétate de sodium fondu. Le résidu du produit brut, épuisé au chloroforme, est surtout constitué par le β -acétylméthylkétole déjà obtenu par Jackson. On chasse le chloroforme, et les premières portions de la distillation fractionnée dans le vide donnent un liquide bouillant de 200 à 210° (40^{mm} de pression), et qui ne se solidifie pas à - 15°. C'est l'*Az.-acétylméthylkétole* ; le rendement est très faible, son isomère se produisant en quantité beaucoup plus considérable.

Chauffé avec la potasse concentrée, il est entièrement saponifié, tandis que le β -acétylméthylkétole est inaltéré. Celui-ci se produit aussi par l'action du chlorure d'acétyle ; on obtient en même temps, surtout en présence du chlorure de zinc, une belle matière colorante rouge qui paraît se rattacher au groupe des rosindols.

Oxydé par le permanganate, le β -acétylméthylkétole est dédoublé ; on obtient, comme avec le méthylkétole lui-même, de l'acide acétylortho-amidobenzoïque. Par la potasse en fusion, on a aussi les mêmes produits qu'avec le méthylkétole.



tant le scatol par le chlorure d'acétyle, en présence du chlorure de zinc. Le produit de la réaction, précipité par l'eau, est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Il fond à 148°. Il se dissout un peu dans l'eau bouillante et dans l'éther, facilement dans l'alcool et l'acétone, et est un peu volatil avec la vapeur d'eau. Une solution bouillante de potasse ne l'attaque pas, mais l'ébullition avec l'acide chlorhydrique le saponifie.

Il se combine à l'hydroxylamine en donnant un dérivé cristallisé fusible à 119°.

Dans la réaction du chlorure d'acétyle sur le scatol, il se produit en même temps un corps huileux, facile à distiller dans un courant de vapeur d'eau, et qui est peut-être l'Az-acétylscatol. o. s. p.

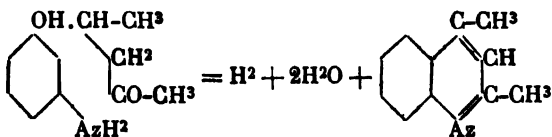
Transformation du méthylkétol en quinaldine ; G. MAGNANINI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1940). — Quand on traite le méthylkétol par le chloroforme ou le bromoforme en présence d'alcoolate de sodium, on le transforme en chloroquinaldine ou bromoquinaldine. Ce dernier corps, chauffé à 180° pendant six à sept heures, en tubes scellés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, est réduit à l'état de quinaldine bouillant à 238-240°.

Elle a été caractérisée par son picrate, qui fond à 192°, son chloroplatinate fondant à 228-230°, et son iodométhylate qui fond à 195°.

Le dérivé chloré, obtenu en partant du méthylkétol, est chloré dans la position β ; il fond à 71-72° ; la chloroquinaldine de Conrad et Limpach, qui est chlorée dans la position γ , fond à 42-43°. On voit que la substitution se fait en β dans le noyau indolique comme dans le noyau pyrrolique.

L. BV.

Sur l' α - γ -diméthylparatoluquinoléine ; W. PFITZINGER (*Journ. prakt. Ch.*, t. 38, p. 40). — On sait que C. Beyer a préparé l' α - γ -diméthylquinoléine par la condensation d'un mélange de paraldehyde et d'acétone en présence d'acide chlorhydrique et en traitant le produit ainsi formé par l'aniline. En présence de l'acide chlorhydrique, le mélange de paraldehyde et d'acétone s'aldolise et le nouveau corps réagit sur l'aniline en donnant un produit analogue à la diacétonamine qui, par perte d'eau et d'hydrogène, fournit la base quinoléique



L'auteur a eu l'idée de remplacer l'aniline par la paratoluidine ; il a obtenu l' α - γ -diméthylparatoluquinoléine.

Un mélange de 30 grammes de paraldehyde et de 40 grammes d'acétone est saturé par un courant d'acide chlorhydrique sec et, en même temps, fortement refroidi. On l'abandonne ensuite pen-

dant douze heures à lui-même. La liqueur se trouble, se colore, prend une forte odeur et devient fluorescente; après l'avoir fortement agitée, on lui ajoute un mélange de 65 grammes de paratoluidine et de 130 grammes d'acide chlorhydrique fumant, puis on agite le mélange à nouveau et l'on chauffe au bain-marie pendant six à huit heures. On étend ensuite avec de l'eau, on chasse par l'ébullition les produits neutres, puis on sature par un alcali fixe et on distille l'émulsion qui prend naissance dans un fort courant de vapeur d'eau. Il passe d'abord de la paratoluidine, puis un mélange de la base quinoléique formée et de cette paratoluidine, puis la base quinoléique presque pure.

Le mélange des bases est séparé mécaniquement de l'eau, dissous dans l'alcool absolu et dans cette dissolution on verse une solution également alcoolique d'acide picrique. Le précipité qui se forme est le picrate de la base quinoléique. On le recueille, on le lave et on le sèche; on le décompose alors par une lessive de soude et on distille à nouveau dans la vapeur d'eau. La base pure passe à la distillation en masse compacte ou en fines aiguilles.

L' α - γ -diméthyltoluquinoléine se dissout facilement dans l'alcool absolu, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétone, la ligroïne, et dans l'alcool à 50 0/0 chaud. Elle est peu soluble dans l'eau. Quand on refroidit sa solution chaude, il se précipite une huile qui ne tarde pas à cristalliser en fines aiguilles fusibles à 63-64°, qui contiennent de l'eau. Elles ne sont pas efflorescentes, mais elles perdent leur eau dans le dessiccateur; il faut dire que la base anhydre reprend à l'air l'eau qu'elle contenait avant la dessiccation. Si on fait cristalliser la base dans l'alcool, elle retient de l'alcool.

La base anhydre bout à 277-278° et forme une huile qui, par refroidissement, se concrète en affectant la forme de grandes tables.

Sulfate $C^{13}H^{13}Az. SO_4H^2 + H^2O$. — Si l'on dissout la base dans un excès d'acide sulfurique chaud à 20 0/0, il se forme par refroidissement une bouillie de fines aiguilles qu'on lave avec un peu d'eau glacée et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient de cette manière des cristaux contenant 1 molécule d'eau. Le sel devient anhydre à 100-110° et fond ensuite, à condition qu'il soit chauffé rapidement à 221-222°.

Chlorhydrate $C^{13}H^{13}Az. HCl + 2H^2O$. — Ce sel s'obtient comme le précédent en remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique à 18 0/0. Il perd son eau à 100-110° et n'est pas encore fondu à 240°.

Chloroplatinate $2(C^{12}H^{13}Az.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$.

Dichromate $(C^{12}H^{13}Az)_2Cr_2O_7$. — On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de la base et le dichromate de potassium. C'est un précipité peu soluble à froid, facilement soluble à chaud.

Picrate $C^{12}H^{13}Az.C_6H_3(AzO_2)_3OH$. — Il est très peu soluble dans l'alcool et fond à 200-201°.

Iodométhylate. — Comme les bases tertiaires, cette quinoléine s'unit facilement à l'iodeure de méthyle. Le produit d'addition cristallise en aiguilles jaunes. Cristallisé dans l'eau chaude, il contient $C^{12}H^{13}Az.CH_3I + H_2O$; il fond à 225-226° quand on le chauffe rapidement.

Les oxydants énergiques transforment cette quinoléine en produits pyridiques; le sodium semble la polymériser, car il se forme des produits noirs.

L'auteur ajoute qu'il a fait ce travail en 1885, à Leipzig, dans le laboratoire de M. Ernst de Meyer; mais qu'il a été conduit à en différer la publication jusqu'à maintenant. Dans l'intervalle, l' α - γ -diméthylparatoluquinoléine a été préparée et décrite par M. Combes qui l'a obtenue au moyen de la paratoluidine et de l'acétylacétone.

L. BV.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur la genèse des pétroles; C. ENGLER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1816). — Plusieurs géologues éminents ont émis l'opinion que le pétrole doit le plus souvent son origine à l'action combinée de la chaleur et de la pression sur les parties molles des organismes peuplant les mers paléozoïques, matières qui devaient être riches en corps gras.

A l'appui de cette manière de voir, l'auteur décrit un certain nombre d'expériences qui l'ont conduit à la reproduction de véritables pétroles; il suffit d'opérer *sous pression* la distillation des matières grasses.

Dans un autoclave en relation avec un réfrigérant clos, on a soumis à la distillation 492 kilogrammes d'huile de foie de morue brun-clair, de densité 0,93. La pression, au début, était de 10 atmosphères, et s'abaisse par la suite à 4 atmosphères; la cornue était chauffée à 320° d'abord, puis la température fut poussée à 400°. Il se dégaze à l'ouverture du récipient des gaz combustibles,

et on trouva dans celui-ci une couche aqueuse surmontée d'une huile : celle-ci, qui renfermait des acides ou corps gras ayant distillé sans altération, était en partie saponifiable. On la repassa à la distillation sous pression dans les mêmes conditions que la première fois ; on recueillit encore un peu d'eau (20 kil.), des gaz et surtout 299 kilogrammes d'huile, émettant déjà des vapeurs à 34°. Cette huile, de densité 0,81, est brunâtre, avec fluorescence verte prononcée, et une odeur non désagréable, sans trace d'acroléine. Sur 100 centimètres cubes d'huile, on a trouvé 0,4 solubles dans l'eau ; 4,8 dans la lessive de potasse ; 20,8 dans l'acide sulfurique à 66° ; 0,6 dans un mélange d'acides sulfuriques à 66° et fumant. Le reste a été soumis à la distillation fractionnée ; les portions principales étaient : au-dessous de 150°, 29,5 volumes 0/0 de densité 0,712 ; de 150 à 200°, 57,5 volumes de densité 0,817, et au-dessus de 200°, 18 volumes. On voit qu'il s'était formé des acides gras (dans le liquide aqueux et dans l'huile), des carbures non saturés, mais surtout des carbures saturés. Ces derniers ont été séparés et étudiés par des traitements chimiques et rectifications plus minutieuses, et notamment les *pentane*, *hexane* et *octane normaux*, bouillant respectivement vers 37°, 67° et 98°, ayant pour densité 0,622 ; 0,664 et 0,688. Les autres carbures seront étudiés plus tard.

Comme l'huile de foie de morue est un mélange de palmitine, stéarine, etc., l'auteur a fait des expériences sur quelques-uns de ces glycérides tertiaires, préparés à l'état de pureté par la méthode de M. Berthelot.

La distillation faite sur 30 grammes environ de matière avait lieu dans un tube de Faraday ; des corps ou acides gras inaltérés passant à la distillation, on ouvrait le tube pour laisser dégager les gaz, on soutirait la partie aqueuse et on recommençait la distillation en vase clos. Au bout de quelques rectifications en tube clos, la matière distillée n'était plus butyreuse ni saponifiable partiellement, mais vraiment pétrolière (environ 50 à 60 0/0 de la stéarine ou de l'oléine d'où l'on est parti). Il y a lieu de remarquer que chaque distillation a lieu presque sans résidu.

Si l'on remplace dans les expériences qui précèdent la stéarine, l'oléine, etc., par les acides stéarique, oléique, etc., on remarque des résultats tout à fait semblables ; la présence ou l'absence de glycérine ne modifie pas le sens de la réaction.

Dans toutes ces diverses expériences, l'influence de la pression est manifeste : si, au lieu d'opérer sous pression, on distille dans le vide, il ne se fait plus de carbures, mais les corps ou acides gras passent inaltérés.

En somme les matières grasses, distillées sous pression à des températures modérées, donnent environ 60 0/0 d'huile, véritable pétrole artificiel, formé pour les 9 dixièmes de carbures d'hydrogène.

L'auteur résume ensuite ce que nous savons des gisements de pétrole, d'après la *Technologie* de Bolley (H. Hœfer et J. Fischer, *Die Mineraloelindustrie*, p. 101); il y a lieu de remarquer ce fait capital que le pétrole (lorsqu'on le trouve en place) imprègne presque toujours des sédiments à faune pélagique et beaucoup plus rarement des sédiments continentaux ou côtiers à fossiles végétaux prédominants (ainsi la flore houillère n'a pour ainsi dire jamais fourni de pétrole). L'auteur cite comme exemple bien caractéristique la présence de pétrole liquide dans les loges du test d'*orthoceras* au sein du calcaire de Trenton à Pakenham (Canada), et d'autre part la formation contemporaine de pétrole au-dessus des récifs de coraux à Djebel-Zeit, sur les bords de la mer Rouge. Il est donc bien probable que le pétrole a en général l'origine animale que nous avons indiquée.

S'il ne renferme pas d'acides gras, de corps gras glycériques, de produits de la série acrylique, c'est qu'il a été soumis dans le sein de la terre à l'action de l'eau, et que ces matières ont été balaayées ou dissoutes.

On pourrait en dire autant de l'azote, qui, à vrai dire, existe en petite quantité dans les pétroles, sans doute à l'état d'ammoniaque ou de bases organiques. On ne saurait y voir un argument décisif en faveur d'une origine végétale des pétroles.

Lorsque des organismes d'animaux marins se sont accumulés dans un sédiment, on comprend que les tissus albuminoïdes se soient aisément décomposés avec perte d'azote ammoniacal ou cession d'acides amidés, etc. D'autre part, on sait combien le résidu non azoté se transforme facilement en adipocire (mélange d'acides gras) par une action lente et spontanée. L'explication proposée reçoit donc une nouvelle confirmation.

Les tissus végétaux, surtout formés de cellulose, se comportent autrement dans les mêmes circonstances. La cellulose tient 49,4 0/0 d'oxygène; à la distillation sous pression, elle se charbonne en fournissant une sorte de houille (Fremy), et dégage surtout de l'eau et des hydrocarbures éthyléniques. Or parmi les organismes habitant une mer, ceux à base de cellulose (algues et tuniciers) sont en minorité.

Remarquons en terminant que, si de la composition des acides gras ou des corps gras neutres, on défalque tout l'oxygène et la quantité équivalente d'hydrogène pour former de l'eau, il reste un

hydrocarbure ayant sensiblement la composition des pétroles.

Il est donc bien probable que, dans les fonds de mer, les organismes animaux, préalablement transformés en corps gras, se sont, par l'action de la chaleur et de la pression combinées, transformés en pétrole au cours des époques géologiques. L. B.

Sur de l'argent bismuthifère; W. GOWLAND et YOSHIMASA KOGA (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 410). — La monnaie d'Osaka (Japon) reçoit parfois des lingots d'argent si cassants, qu'on ne peut les employer avant de les avoir affinés par grillage; ces lingots à 0,981 environ d'argent, sont souillés d'un peu de plomb 0,857 0/0 et de bismuth 0,756. C'est ce dernier métal qui suffit à altérer les propriétés physiques de l'argent. Les auteurs ont étudié en grand détail le phénomène en préparant synthétiquement des lingots d'argent bismuthifère de composition analogue. La matière prend une texture cristalline et devient très cassante. Des phénomènes de liquation s'observent; la surface est sensiblement plus riche en bismuth et moins tenace que le centre.

L'argent en question provenait du traitement de cuivres argentifères par liquation, suivie d'une addition de plomb et d'une couellation. L. B.

Cristaux formés dans des scories provenant de convertisseurs basiques; J.-E. STEAD et C.-H. RIDSDALE (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 603). — Les auteurs décrivent divers produits cristallins qui formaient géodes au centre des blocs de scories produites par des convertisseurs Thomas-Gilchrist à l'usine de North Eastern Steel Co, Middlesboro.

I. — Tables rectangulaires, transparentes, brun-jaunâtre, constituées par du phosphate tétracalcique $4\text{CaO}, \text{P}^2\text{O}^5$, avec quelques impuretés. Orthorhombique.

II. — Cristaux bleus tabulaires ou prismatiques, orthorhombiques, formés par un silico-phosphate de calcium. Identiques avec ceux qu'ont décrits MM. Groddeck et Broockmann (*Stahl und Eisen*, 1884, p. 141) (1).

III. — Cristallites en feuilles de fougères, etc., très magnétiques, formés principalement par un ferrite ferroso-calcique, avec très peu de SiO^2 ou P^2O^5 .

(1) Nous devons ajouter que cette substance avait été signalée pour la première fois et étudiée complètement par MM. Ad. Carnot et Richard (*Bull. Soc. min.*, t. 6, p. 287; *Bull.*, t. 41, p. 413), qui lui assignent la formule $5\text{CaO} \cdot \text{P}^2\text{O}^5 \cdot \text{SiO}^2$ ou $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2 + \text{Ca}^2\text{SiO}^4$. (N. de la R.)

IV. — Aiguilles hexagonales d'un beau jaune, constituées principalement par du phosphate tétracalcique uni à des silicates de manganèse et de fer.

V. — Petits cristaux noirs, graphitoides, non magnétiques, formés surtout d'akmanite-ferro-ferrite ferroso-calcique.

Suit une notice cristallographique sur ces divers produits par M. H.-A. Miers.

L. B.

Sur la différence entre les matières colorantes du vin et de la myrtille et sur les essais du vin au spectroscope ; H.-W. VOGEL (D. ch. G., t. 31, p. 1746). — L'auteur a déjà publié des mémoires sur le même sujet (*ibid.*, t. 6, p. 1246, et t. 10, p. 1906); de violentes critiques ont été élevées à leur égard, notamment dans le Rapport annuel du Laboratoire municipal de Hanovre, en 1878-79, par MM. Andree (*Arch. d. Pharm.*, t. 13, p. 90), Kayser (*Rep. f. anal. Ch.*, t. 1, p. 295), et Gänge (*Lehrbuch der angewandten Optik*, p. 328). D'après ces auteurs, l'emploi du spectroscope, pour reconnaître les falsifications de vins, serait absolument illusoire, à cause des difficultés inhérentes à la méthode. D'après M. Vogel, il est certain qu'il faut une grande habitude pour arriver à de bons résultats; mais, celle-ci acquise, on arrive à reconnaître sûrement les divers pigments. Dans ces recherches, les deux fautes principales qu'on est exposé à commettre sont : 1° qu'on ajoute beaucoup trop de réactif (par exemple, AzH_3), et qu'on détruit les couleurs ; 2° qu'on opère sur des liqueurs trop concentrées, de telle sorte que les spectres d'absorption se recouvrent mutuellement, envahissent tout le champ et sont aisément confondus.

M. Vogel prend ensuite à partie M. Andree et lui démontre qu'il n'a jamais fait un seul essai spectroscopique.

L'auteur décrit les observations qu'il a faites en vue de déterminer les différences qu'offrent, soit à l'état frais, soit après fermentation, les matières colorantes du vin rouge naturel et des baies de myrtille. Il donne les dessins des spectres d'absorption de ces substances, soit pures, soit additionnées d'ammoniaque, d'alun ou de ces deux réactifs à la fois. Nous renverrons, pour les détails, au mémoire original, et nous donnons seulement les conclusions :

1° A l'état frais, le pigment du vin naturel et celui de la myrtille se ressemblent beaucoup, sans être identiques.

2° Les caractères spectroscopiques distinctifs sont les suivants :

1. Si on neutralise soigneusement par l'ammoniaque, on a, pour

une certaine concentration, avec le vin, une bande avec maximum d'absorption sur la raie *d*, et avec la myrtille sur la raie *D* ; 2. Si on ajoute très peu d'alun, puis qu'on neutralise par l'ammoniaque, la myrtille forme une laque, tandis que le vin n'en fournit pas ; les bandes sont les mêmes que sans alun. Si les vins sont un peu vieux et seulement légèrement altérés, on voit encore les mêmes différences après neutralisation : le vin donne une bande entre *C* et *d*, et la myrtille sur *D*.

3° Avec le temps et une fermentation prolongée, les deux couleurs s'altèrent profondément, celle du vin surtout. Alors les caractères différentiels spectroscopiques s'atténuent, et, finalement, toute distinction devient impossible.

L. B.

Solubilité et dosage de la paraffine dans les pétroles ; Br. PAWLEWSKI et FILEMONOWICZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2973). — Les auteurs donnent un tableau de la solubilité à 20° de la paraffine dans différents liquides. La paraffine employée avait pour point de fusion 64-65°, et pour poids spécifique 0,9170.

Comme résultat de leurs recherches, ils proposent l'acide acétique pour doser la paraffine ; elle y est, en effet, extrêmement peu soluble, tandis qu'elle dissout aisément les carbures liquides des pétroles. Voici le mode opératoire ; on dissout 5 à 20 centimètres cubes du pétrole à essayer dans 100 à 200 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable ; on agite fortement, on reçoit la partie insoluble sur un filtre taré ; on lave deux ou trois fois à l'acide acétique et deux ou trois fois également à l'alcool, et on pèse.

On peut encore redissoudre le résidu dans l'éther et le peser après avoir évaporé ce dernier. Toutes ces opérations peuvent se faire à la température ordinaire et donnent des résultats très approchés.

ÉT. BR.

Sur l'industrie du cobalt et du nickel ; H. HERRENSCHMIDT et E. CAPELLE (*Bull. Soc. indust. de Rouen*, 16° année, p. 34-68). — Après un historique détaillé des divers procédés d'extraction de ces métaux, les auteurs proposent le moyen suivant qui a l'avantage de séparer facilement le cobalt du nickel.

On dissout le minerai dans un acide et on précipite par une quantité insuffisante de sulfure alcalin de façon à laisser le manganèse, ou bien encore on précipite celui-ci par un carbonate al-

calin ou alcalino-terreux en présence de chlorure. Les sulfures de nickel et cobalt sont grillés à l'air et les sulfates précipités par le carbonate de soude. Le précipité séché est oxydé par calcination dans un courant d'air et épuisé par un acide faible, le nickel se dissout alors seul.

Les divers procédés de séparation du cobalt et du nickel en usage dans les laboratoires, soit par l'azotite de potassium soit par les peroxydes, ne sont pas à l'abri de tout reproche, surtout lorsque l'un des métaux se trouve en très grande proportion par rapport à l'autre. Si l'on examine au microscope ($G=200\times$) le précipité de peroxyde obtenu par l'action de l'hypochlorite sur la solution alcaline, on observe que l'oxyde de nickel est noir, tandis que celui de cobalt est brun foncé : on peut ainsi reconnaître des traces de nickel dans un grand excès de cobalt.

Inversement on peut déceler de faibles quantités de cobalt par le procédé suivant : en faisant passer un courant de chlore sur les peroxydes en suspension dans l'eau, celui de nickel se dissout entièrement, tandis que l'oxyde cobaltique reste insoluble.

O. S. P.

Sur un fluorure double d'antimoine et de sodium; Ed. KOPP et S. BRUÈRE (*Bull. Soc. indust. de Rouen*, 16^e année, p. 69). — M. Kopp a proposé récemment un fluorure double d'antimoine et de sodium, comme devant remplacer l'émétique employé en teinture dans l'opération du dégompage. Toutes les couleurs perdent une partie de leur brillant dans le bain au fluorure double, par suite de la grande quantité d'acide fluorhydrique libre qui y est contenu. Si, pour éviter cet inconvénient, on ajoute une forte proportion de carbonate de soude, une partie de l'antimoine se précipite à l'état d'oxyde et le bain s'affaiblit très rapidement. Le fluorure double ne saurait donc remplacer l'émétique, pas plus que les autres fluorures d'antimoine essayés dans le même but.

O. S. P.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 28 DÉCEMBRE 1888.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BOULLIER, MONAVON, KAHLBAUM, FRANCISCO FERREIRA ROQUETTE,
EMILIO DIAS, EDUARDO BURNAY.

Sont proposés comme membres résidants :

M. GOSSELIN, 5, rue de Maubeuge, présenté par MM. Gossin et
FRIEDEL.

M. A. FRÉMONT, 84, rue du Cherche-Midi, présenté par MM. FRIE-
DEL et GRINER.

M. NOWODWORSKY, 63, rue Monsieur-le-Prince, présenté par
MM. FRIEDEL et OSSIPOFF.

M. MONNET, 16, rue Charles-de-Muyssart (Lille), présenté par
MM. MAQUENNE et ARNAUD.

Sont proposés comme membres non résidants :

M. L. BOUDIER, pharmacien à Melun, présenté par MM. PADÉ et
ROUX.

M. RICHARDS, chemist of Internal Revenue Office, Treasury De-
partment, Washington, présenté par MM. CH. COLBY et MACKIN-
TOSCH.

M. P. LICHTENBERGER, chimiste à la Madeleine, près Varange-
ville (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. DOIVILLE, 138, rue Saint-Dizier, Nancy, présenté par
MM. FRIEDEL et HALLER.

M. MAQUENNE présente une communication de M. MONNET, relative
à la réduction des sels de cuivre par les solutions concentrées des
différents sucres ; l'auteur a remarqué que, en solution neutre, le
sulfate de cuivre donne avec le saccharose, à l'ébullition et même
à froid, du cuivre cristallisé en cubes ou en octaèdres ; en solu-
tion alcaline, le cuivre qui se dépose est amorphe.

M. C. CHABRIÉ donne les analyses des produits qu'il a obtenus
par l'action du tétrachlorure de sélénium sur la benzine. Le produit

qui distille à 210-220° peut être représenté par la formule $(C^6H^3Cl^3)^2Se^2Cl^2$. C'est un mélange de benzine trichlorée et du sous-chlorure Se^2Cl^2 , ainsi que le prouvent l'action de l'eau et des considérations tirées de l'étude des densités de vapeur.

Si on traite par l'eau le produit brut, on obtient les benzines, mono, di et trichlorées.

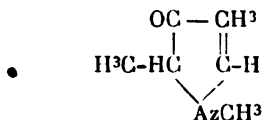
Avec l'amylène et $SeCl^4$, on obtient le chlorure d'amylène; le chlorure de sélénium agit donc comme chlorurant sur les hydrocarbures gras ou aromatiques.

Mêlé avec de la benzine et du chlorure d'aluminium, le chlorure de sélénium donne, outre le séléniure de phényle, une huile rouge, passant à 245-250° sous une pression de 10 centimètres qui a pour composition



Le séléniure de phényle, traité par le brome en présence de l'eau, donne un bromure bien cristallisé, ayant pour formule $Se(C^6H^4Br)^2$.

MM. HANRIOT et BOUVEAULT ont continué l'étude de l'action du sodium sur le cyanure d'éthyle, soit en présence d'éther, soit en présence de benzine. Le dérivé sodé qui se forme, traité par les iodures alcooliques, donne un liquide bouillant à haute température, se décomposant par l'acide chlorhydrique aqueux en chlorhydrate d'ammoniaque et un liquide ayant pour formule $C^7H^{11}AzO$, bouillant à 175° sans décomposition, s'unissant avec l'acide iodhydrique pour former un mono-iodhydrate cristallisé, facilement dissociable; il donne avec la phénylhydrazine une hydrazone bien cristallisée fusible à 75°. De l'ensemble des propriétés de ce composé et de son mode de formation, les auteurs croient pouvoir déduire la formule



Avec l'iode d'éthyle, on obtient de même un liquide bouillant à 190° et donnant une hydrazone fusible à 90°.

M. PADÉ présente une note de MM. CH. GIRARD et ROCQUES sur la séparation des aldéhydes contenues dans les alcools au moyen de la m.-phénylène diamine. Par l'ébullition, l'alcool se colore en rouge orangé et prend une fluorescence verte d'autant plus intense qu'il contient plus d'aldéhyde. La métaphénylène-diamine fixe l'al-

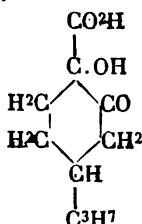
déhyde; en distillant l'alcool, on peut obtenir tout l'alcool amylique et le doser par le procédé Savalle.

M. GRINER, en traitant le mono-iodhydrate de diallyle par la potasse alcoolique, a obtenu un isomère du diallyle, C^6H^{10} , bouillant à $65-66^\circ$. Il donne avec le brome un tétrabromure liquide $C^6H^{10}Br^4$, qui, soumis à l'action de la potasse alcoolique, donne un carbure acétylénique qui bout vers 80° , ne se solidifie pas à -50° , et qui serait un isomère du dipropargyle.

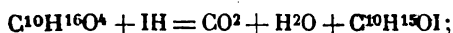
Le dipropargyle brut, soumis à un refroidissement énergique, se sépare en deux portions, l'une fondant vers -6° , et la seconde liquide. Le dipropargyle serait donc un mélange de deux isomères, dont l'un paraît être identique au carbure préparé par l'isomère du diallyle ($65-66^\circ$).

M. Griner se propose de séparer d'une façon plus complète ces deux isomères en partant du dipropargyle brut.

M. FRIEDEL présente à la Société la suite de ses recherches sur l'acide camphorique. Il a proposé précédemment pour ce corps la formule



Par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide camphorique, il a obtenu un composé $C^9H^{13}OI$, formé d'après l'équation :



ce corps prend donc naissance par départ d'acide carbonique et éthérification de l'oxydride phénolique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 11. — Sur la réduction des sels cuivriques par les matières sucrées; par M. MONNET.

On sait depuis longtemps que les sucres qui possèdent la fonction d'aldéhyde, réduisent les sels de métaux lourds, et notamment ses sels de cuivre, qui, en liqueur alcaline, précipitent à leur con-

tact de l'oxyde cuivreux. J'ai reconnu que, dans certaines conditions, les sels cuivriques peuvent être réduits à l'état métallique, et qu'on peut obtenir ainsi du cuivre nettement cristallisé.

J'examinerai successivement l'action des sucres sur les solutions neutres et sur les solutions alcalines de cuivre.

I. *Réduction du sulfate de cuivre.* — Une solution de saccharose, saturée à la température ordinaire, et additionnée de sulfate cuivrique, précipite après quelques minutes d'ébullition, de petits cristaux de cuivre étincelant d'une belle couleur rouge.

Dans cette réaction, le saccharose est d'abord interverti, car la liqueur surnageante, étendue d'eau, réduit abondamment le réactif cupro-potassique. La réduction peut devenir complète, et, après quelques temps, on ne trouve plus dans le liquide filtré que des traces de cuivre, sans doute entraîné mécaniquement à travers les filtres.

Le lactose et le dextrose produisent la même réaction, mais beaucoup plus lentement.

La réduction du sulfate de cuivre à l'état métallique se produit à toute température : elle est seulement d'autant moins rapide que la température est plus basse ; à 50°, avec le saccharose, elle n'est complète qu'après quelques jours ; à 15°, elle exige plusieurs mois.

Ici encore le lactose et le dextrose agissent de la même manière que le saccharose, mais moins rapidement.

Parmi les cristaux de cuivre obtenus ainsi, on a observé les formes suivantes :

1° Cube.

2° Octaèdre régulier.

3° Cubo-octaèdre, en cristaux isolés ou réunis en chapelets.

4° Tétraèdre régulier.

5° Tétraèdre régulier avec facettes de l'octaèdre.

6° Prisme quadratique avec faces b^2/v . Les aiguilles minces qui se rattachent à cette dernière forme, paraissent verdâtres au microscope, et laissent passer la lumière entre les nicols croisés.

II. *Réduction de la liqueur cupro-potassique.* — La liqueur cupro-potassique est complètement réduite par les solutions de sucre concentrées, mais seulement à la température de l'ébullition. Ce fait a été d'ailleurs observé déjà par Commaille et par Stolba, en faisant bouillir une solution de glucose avec du sulfate de cuivre et de la potasse.

Dans le cas du saccharose, on obtient d'abord un précipité d'oxyde cuivreux jaune, qui se transforme plus tard en oxyde rouge anhydre ; dans le cas du dextrose ou du lactose, l'oxyde

rouge apparaît dès le début. Toujours l'oxyde cuivreux se change, quand on prolonge l'ébullition, en cuivre métallique, qui paraît amorphe, même sous un grossissement de 700 diamètres. Ce cuivre, de couleur brune, se distingue aisément de l'oxyde par l'éclat métallique qu'il acquiert quand on le comprime ou qu'on le frotte et par son insolubilité complète dans l'acide chlorhydrique.

Avec le lactose et le dextrose, il suffit d'une courte ébullition pour obtenir une réduction complète de la liqueur cupro-potassique ; dans le cas du saccharose, plusieurs heures sont nécessaires.

C'est précisément le contraire qu'on observe avec les solutions neutres de sulfate de cuivre.

En résumé :

1° Les différents sucres ont la propriété de réduire les sels de cuivre à l'état métallique, lorsqu'on les emploie en solution concentrée.

2° En liqueur neutre, la réduction se produit à toute température et la chaleur n'intervient que pour faciliter l'opération ; elle donne lieu toujours à un dépôt de cuivre cristallisé.

3° En liqueur alcaline, la réduction ne se produit qu'à l'ébullition ; le cuivre qui se précipite est alors amorphe.

4° Le saccharose agit plus facilement que le lactose ou le dextrose sur les solutions neutres de cuivre ; l'inverse a lieu quand on opère en solution alcaline.

N° 12. — Procédé d'essai des alcools. — Séparation des aldéhydes par les amines et notamment la métaphénylène-diamine ; par MM. Ch. GIRARD et X. ROCQUES.

Les alcools d'industrie et de consommation que le chimiste est appelé à analyser, ne renferment, en général, que quelques millièmes de substances étrangères. Parmi celles-ci, il en est surtout deux qui dominent : c'est, d'une part, l'aldéhyde éthylique, très volatile, et qui se trouve dans les produits dits de tête, et l'alcool amylique, moins volatil, au contraire, et qui, dans les rectifications soignées, passe, pour la majeure partie dans les produits dits de queue.

Une méthode analytique qui permettrait d'apprécier exactement et facilement les quantités de ces deux substances qui entrent dans la composition des alcools d'industrie ou de consommation pourrait donc servir de base à l'appréciation de ces alcools.

On connaît des procédés qui permettent de constater facilement la présence de l'aldéhyde et de l'alcool amylique, mais ces procédés ne permettent pas de doser ces corps. Nous avons déjà

montré que la rosaniline bisulfitee, excellent réactif qualitatif de l'aldéhyde, ne donne que des résultats trop imparfaits, quand on veut en faire une méthode de dosage. Quant au dosage de l'alcool amylique, il peut se faire par plusieurs procédés, mais ceux-ci présentent le grave inconvénient, soit de ne pas être pratiques, soit de donner des indications que la présence de l'aldéhyde fausse complètement.

C'est particulièrement le cas pour le procédé d'évaluation de l'alcool amylique par la réaction Savalle (coloration brune produite quand on chauffe avec leur volume d'acide sulfurique pur à 66°, les solutions alcooliques d'alcool amylique), procédé que nous considérons comme le plus pratique, mais qui devient entièrement faux en présence de l'aldéhyde, celle-ci se colorant en brun intense.

Dans les essais que nous avons entrepris, nous avons surtout cherché à trouver des méthodes de dosage colorimétriques. Ces méthodes qui présentent peu d'intérêt pour le dosage des corps existant en proportion suffisante et pouvant s'évaluer facilement par des méthodes pondérales, ont dans le cas particulier des alcools, un très grand intérêt.

Elles permettent de reculer très loin les limites de sensibilité et de doser avec une approximation suffisante des traces de corps.

Après avoir cherché, sans succès, à séparer ou éliminer l'aldéhyde par fractionnement, oxydation, réduction, polymérisation, nous avons pensé que le meilleur mode d'analyse des alcools, consisterait à engager d'abord l'aldéhyde dans une combinaison colorée et stable. Celle-ci permettrait à la fois de doser l'aldéhyde et de l'éliminer. La combinaison aldéhydique effectuée et séparée, on pourrait aisément par le procédé Savalle évaluer la proportion d'alcool amylique.

C'est en nous adressant aux amines aromatiques, et notamment à la métaphénylènediamine, que nous avons obtenus les meilleurs résultats.

Quand on fait chauffer un mélange d'aldéhyde et de chlorhydrate de métaphénylène diamine, en solution alcoolique, la liqueur prend une coloration rouge orangé. Si l'on agite, de manière à favoriser l'action de l'air, la coloration augmente, et il se développe une magnifique fluorescence verte. La matière colorante ainsi obtenue ne change pas si l'on acidule la liqueur par de l'acide acétique et elle passe au jaune, en perdant sa fluorescence, si on ajoute de l'ammoniaque.

Cette combinaison est stable, car si l'on fait agir sur de l'alcool

renfermant 2/1000° d'aldéhyde, du chlorhydrate de métaphénylène diamine (2 mol. de chlorhydrate pour 1 mol. d'aldéhyde), le produit de la réaction ne sent plus l'aldéhyde, et par distillation on n'obtient que des traces de ce corps (coloration très faible et ne se produisant qu'au bout d'un certain temps avec la rosaniline bisulfitee, et à peine 1/4 de degré Savalle).

En présence de ces résultats, nous avons pensé que le chlorhydrate de métaphénylène diamine pourrait nous servir à analyser les alcools, puisqu'on obtenait, d'une part, une combinaison aldéhydrique colorée, pouvant servir à doser colorimétriquement l'aldéhyde, et, d'autre part, une solution alcoolique débarrassée d'aldéhyde, et dans laquelle on pourrait évaluer l'alcool amylique par le procédé Savalle. En appliquant le procédé suivant, nous avons pu doser avec une assez grande approximation la quantité d'alcool amylique contenue dans des mélanges que nous avons préparés synthétiquement.

« On fait dissoudre dans 200 centimètres cubes d'alcool à 50°, 3 grammes de chlorhydrate de métaphénylène-diamine; on fait bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant. Le liquide prend une teinte jaune clair. On laisse refroidir pendant une demi-heure, et vers la fin du refroidissement on agite un peu. La couleur du liquide fonce de plus en plus, s'il y a de l'aldéhyde, et prend une belle fluorescence verte. On distille assez rapidement, et on recueille 125 centimètres cubes d'alcool distillé, qui marque 75°. On fait sur cet alcool l'essai Savalle, et on compare les teintes obtenues avec celles que donnent des solutions types d'alcool amylique pur dans de l'alcool à 75°. »

Disons de suite que nous nous sommes assurés par des essais préliminaires que, lorsque l'alcool amylique existe en petite quantité (1/1000° à 10/1000°), il distille en totalité dans les 125 centimètres cubes.

Voici les résultats que nous avons obtenus, en appliquant le procédé ci-dessus :

	Degré Savalle.
Alcool à 50° pur.....	0°
" + 2/1000° d'aldéhyde.....	environ 0° 1/4
" + 1/1000° d'alcool amylique.....	3° 1/4
" + 2/1000° d'aldéhyde + 1/1000° d'alcool amylique.....	3° 3/4
" + 2/1000° d'alcool amylique.....	7° 1/4
" + 2/1000° d'aldéhyde + 2/1000° d'alcool amylique.....	7° 1/2

Il suffit de comparer les nombres ci-dessus pour voir que les résultats obtenus peuvent servir à une évaluation très suffisante de l'alcool amylique.

Nos essais ne sont pas complètement terminés, car nous devons non seulement tenir compte de l'aldéhyde éthylique et de l'alcool amylique, mais encore du furfurol, des éthers, des autres alcools, etc... Nous indiquerons très prochainement la méthode pratique d'analyse des alcools, ainsi que les résultats que nous avons obtenus par l'action de diverses aldéhydes sur plusieurs amines.

(Laboratoire municipal de Paris, le 22 décembre 1888.)

N° 13. — Sur les chlorures métalliques hydratés;
par **M. Paul SABATIER.**

I. — Quand on fait cristalliser à la température ordinaire les dissolutions des chlorures métalliques correspondants, on obtient les hydrates qui suivent :

$\text{CuCl}^2.2\text{H}^2\text{O},$	$\text{CaCl}^2.6\text{H}^2\text{O},$
$\text{MnCl}^2.4\text{H}^2\text{O},$	$\text{SrCl}^2.6\text{H}^2\text{O},$
$\text{FeCl}^2.4\text{H}^2\text{O},$	$\text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O},$
$\text{Fe}^3\text{Cl}^2.4\text{H}^2\text{O} \text{ ou } \text{Fe}^2\text{Cl}^6.12\text{H}^2\text{O},$	$\text{CoCl}^2.6\text{H}^2\text{O},$
$\text{Al}^3\text{Cl}^2.4\text{H}^2\text{O} \text{ ou } \text{Al}^2\text{Cl}^6.12\text{H}^2\text{O},$	$\text{NiCl}^2.6\text{H}^2\text{O}.$

Ces cristaux sont la plupart déliquescents dans l'air humide, mais dans l'air sec, presque tous s'effleurissent plus ou moins vite en perdant de l'eau.

J'ai placé tous ces hydrates bien purs, dans le vide, en présence d'acide sulfurique concentré. Après un séjour de trois mois d'été (température moyenne supérieure à 20°), l'équilibre était atteint. Voici quelle a été la composition des sels ainsi obtenus.

Seul, le chlorure d'aluminium $\text{Al}^3\text{Cl}^6.12\text{H}^2\text{O}$, est demeuré inaltéré, ses cristaux ayant conservé tout leur éclat.

$\text{CuCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$ a donné le chlorure CuCl^2 anhydre :

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0	52.75	52.78 (3 exp.)

résultat déjà indiqué par Vogel.

$\text{MnCl}^2.4\text{H}^2\text{O}$ a fourni $\text{MnCl}^2.5/3\text{H}^2\text{O}$:

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0	45.5	45.4 (3 exp.)

Graham avait indiqué $\text{MnCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$ (chlore, 43,8).

$\text{FeCl}^2.4\text{H}^2\text{O}$ donne $\text{FeCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$ blanc verdâtre.

$\text{Fe}^{2/3}\text{Cl}^2.4\text{H}^2\text{O}$ fournit $\text{Fe}^{2/3}\text{Cl}^2.5/3\text{H}^2\text{O}$ (1).

$\text{CaCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ a donné $\text{CaCl}^2.\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0.....	55.0	54.0 (2 exp.)

la plupart des traités indiquent qu'il reste $2\text{H}^2\text{O}$;

$\text{SrCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ fournit $\text{SrCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0	36.5	36.7 (2 exp.)

Graham avait indiqué $1,5\text{H}^2\text{O}$:

$\text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ s'effleurit très lentement et donne $\text{MgCl}^2.5\text{H}^2\text{O}$:

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0	38.3	38.25 (2 exp.)

$\text{CoCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ a fourni le sel rose violacé $\text{CoCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$:

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0	42.7	42.7 (2 exp.)

résultat déjà obtenu par Mills (*Philos. Magazine* (4), XXXV, 245).

$\text{NiCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ donne $\text{NiCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$,

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0.....	42.7	42.6 (4 exp.)

II. — On sait que la plupart des chlorures précédents, cristallisant en présence de l'acide chlorhydrique en excès, fournissent des hydrates inférieurs. Si on exclut ceux qui peuvent fournir des chlorhydrates, savoir le chlorure de cobalt, le chlorure ferrique (Sabatier), et le chlorure cuivrique (Engel, Sabatier), j'ai trouvé que les hydrates ainsi obtenus sont les mêmes que ceux qu'on prépare dans le vide sec ; leurs cristaux portés dans le vide sec, y demeurent inaltérés et brillants. Ainsi j'ai obtenu dans l'acide chlorhydrique concentré les cristaux répondant aux formules suivantes :

$\text{FeCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$ (2),

$\text{SrCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$, comme l'a trouvé M. Ditte,

$\text{NiCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$, au lieu de $\text{NiCl}^2.\text{H}^2\text{O}$ (Ditte),

$\text{MnCl}^2.5/3\text{H}^2\text{O}$, au lieu de $\text{MnCl}^2.2\text{H}^2\text{O}$ (Ditte),

$\text{MgCl}^2.5\text{H}^2\text{O}$, au lieu de $6\text{H}^2\text{O}$ (Engel), ou $2\text{H}^2\text{O}$ (Ditte).

(1) J'ai déjà indiqué ces résultats en 1881 (*Bull. Soc. Chim.*, t. 36, p. 197).

(2) Je l'ai indiqué en 1881, *loc. cit.*

Pour le chlorure d'aluminium, on retrouve toujours le même hydrate $\text{Al}^3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, qui se précipite abondamment quand on additionne d'acide chlorhydrique une solution concentrée de chlorure d'aluminium (déjà signalé par M. Engel).

III. — J'ai déterminé les chaleurs de dissolution dans l'eau des hydrates inférieurs indiqués plus haut. J'ai trouvé par molécule de sel, dissoute dans 300 à 600 H²O, les valeurs suivantes, qui sont toutes les moyennes de deux ou plusieurs nombres ne différant pas de plus de 0^{cal}.2 :

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 129$ grammes à $21^\circ, 5$	+11,75 ^{cal}
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 195^{\text{sr}}, 5$ à $21^\circ, 5$	+ 3,0
$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 185$ grammes à $19^\circ, 6$	+ 6,4
$\text{MnCl}_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O} = 156$ grammes à 21°	+ 9,1
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 163$ grammes à 20°	+ 8,7
$\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O} = 138^{\text{sr}}, 3$ à 20°	+14,0
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 166$ grammes à $23^\circ, 5$	+ 9,85
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 166$ grammes à $21^\circ, 5$	+10,15
» » à $19^\circ, 5$	+10,3

Les chaleurs de dissolution ont été trouvées les mêmes pour les chlorures effleuris, et pour ceux cristallisés dans l'acide chlorhydrique, en particulier pour les chlorures ferreux, manganeux, nickeux.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution du chlorure d'aluminium hydraté (1).

On trouve que $\text{Al}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}_2\text{O} = 484^{\text{r}}$, dissous à $15^{\circ}, 5$ dans $900 \text{ H}_2\text{O}$ environ, dégage $+ 26^{\text{cal}}, 4$.

Incidentement, j'ai vérifié quelques chaleurs de dissolution déjà observées :

CuCl^2 anhydre à 20° +11^{cal}, 2
(M. Thomsen a eu +11^{cal}).

$$\text{Al}^{12}\text{Cl}^6 \text{ anhydre à } 18^\circ \dots\dots\dots +156^{\text{cal}}$$

(Valeur presque identique à celle qu'a trouvée M. Berthelot.)

IV. — Des données thermiques qui précèdent, ainsi que des chaleurs de dissolution déjà connues pour les hydrates ordinaires et pour les chlorures anhydres (2), nous pourrons déduire succes-

(1) J'ai déterminé la solubilité dans l'eau du chlorure d'aluminium.

100 parties de liqueur saturée, contiennent : à 19°, 4, 28, 8 parties de chlorure anhydre, et à 30°, 3, 31,5.

La densité de la liqueur est, à 19°, 4, de 1,27, et à 30°, 3, de 1,29.

Si on rapporte ces résultats au sel hydraté, on trouve que 100 parties d'eau dissolvent : à 19°, 4, 108,6 parties de chlorure hydraté, et à 80°, 3, 132.

(2) Nombres de M. Berthelot, ou à défaut, de M. Thomsen.

sivement les chaleurs de formation à partir des chlorures anhydres, des hydrates inaltérables dans le vide sec, et aussi les chaleurs de formation ultérieure des hydrates qui s'effleurissent. Toutes les valeurs ont été rapportées à l'eau supposée solide.

Formation des hydrates inaltérables dans le vide sec.

$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	solide dégage.....	+ 4,2 ^{cal}	soit par H_2O	+ 4,2 ^{cal}
$\text{SrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 5,2	"	+ 2,6
$\text{MgCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	"	+ 22,3	"	+ 4,4
$\text{Al}^{2/3}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	"	+ 36,6	"	+ 9,1
$\text{MnCl}_2 + 5/3\text{H}_2\text{O}$	"	+ 4,5	"	+ 2,7
$\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 6,4	"	+ 3,2
$\text{Fe}^{2/3}\text{Cl}_2 + 5/3\text{H}_2\text{O}$	"	+ 4,8	"	+ 2,8
$\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 5,7	"	+ 2,85
$\text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 5,95	"	+ 2,95

Dans tous ces hydrates, chaque molécule d'eau est combinée avec une chaleur moyenne supérieure à 2^{cal},5 : toutes ces molécules résistent à la dessiccation à froid, ou à l'action de l'acide chlorhydrique concentré. La tension d'efflorescence de ces hydrates est sensiblement nulle à la température ordinaire.

Formation des hydrates instables dans le vide sec.

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	solide dégage:.....	+ 9,0 ^{cal}	soit par H_2O	+ 1,8 ^{cal}
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	"	+ 4,5	"	+ 1,1
$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	"	+ 2,0	"	+ 2,0
$\text{MnCl}_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O} + 7/3\text{H}_2\text{O}$	"	+ 4,2	"	+ 1,8
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 2,6	"	+ 1,3
$\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	+ 3,7	"	+ 1,8
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	"	+ 6,95	"	+ 1,7
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	"	+ 5,9	"	+ 1,5

Toutes les molécules d'eau fixées sur les hydrates inférieurs, et aussi sur le chlorure cuivrique anhydre, sont combinées avec des chaleurs moyennes inférieures à 2^{cal} : elles ne résistent ni à la dessiccation à froid, ni à l'action de l'acide chlorhydrique.

La stabilité relative des hydrates étudiés se trouve donc être en concordance rigoureuse avec les indications thermochimiques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Contribution à l'étude des acides non saturés ;
G. PRIM (*Mon. f. Chem.*, t. 9, p. 446). — L'auteur a repris l'étude de l'action qu'exerce l'éthylate de sodium sur l'éther tribromosuccinique ; à l'encontre de Mulder et Hamburger (*Bull.*, t. 41, p. 140), qui avaient observé dans cette réaction la formation d'éther brométhylmalique, il n'y a trouvé que des éthers bromomaléique et acétylènedicarbonique, selon qu'il fait réagir 1 ou 2 molécules d'éthylate sur l'éther dibromosuccinique.

Dans les deux cas, il ajoute peu à peu l'éthylate en solution alcoolique à l'éther dibromosuccinique dilué de son poids d'alcool absolu, puis il chauffe légèrement au bain-marie pour achever la réaction.

L'alcool est évaporé et la masse reprise par l'eau, qui dissout le bromure de sodium. Il se précipite une huile brune et l'eau est épuisée plusieurs fois par l'éther. Enfin, cet éther réuni à l'huile est séché sur le chlorure de calcium et distillé.

La purification des éthers se fait par distillation dans le vide. Le rendement atteint 80 à 85 0/0 de la quantité théorique.

L'éther acétylènedicarbonique, dissous dans le chloroforme sec et auquel on ajoute une solution de brome, en fixe 1 molécule et donne un produit d'addition peu stable, surtout lorsqu'il est impur ; on le purifie par distillation dans le vide. Pour déterminer si c'est l'éther de l'acide dibromomaléique ou dibromofumérique, l'auteur l'a saponifié et obtenu l'acide dibromomaléique fondant à 120°, lequel, par distillation dans un courant de gaz carbonique, fournit l'anhydride dibromomaléique fusible à 112°.

L'auteur a fait réagir l'éther malonique sodé sur l'éther dibromomaléique. Il suffit d'ajouter dans un grand ballon de l'éther dibromomaléique à un mélange d'éther malonique et d'éthylate de sodium en solution alcoolique. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur et se termine au bain-marie. Après avoir distillé l'alcool, on ajoute de l'eau et il se précipite une huile contenant de petits cristaux. On la sépare et on la distille dans le vide après l'avoir dissoute dans l'éther et séchée sur le chlorure de calcium.

La portion 210-215° sous une pression de 15 millimètres est purifiée par cristallisation dans l'alcool et constitue l'éther hexaéthyl-

$$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C} - \text{CH} = (\text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5)^2$$
 lique de l'acide dimalonylmaléique

$$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C} - \text{CH} = (\text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5)^2$$

 Ce corps fond à 75°; il se dissout peu dans l'alcool étendu et froid, mais facilement à chaud, de même que dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme.

L'auteur a analysé l'acide et le sel de sodium qui cristallise avec 10 H²O.

C'est en vain que l'auteur a cherché à fixer le brome ou l'hydrogène sur cet éther.

L'acide dimalonylmaléique fond vers 148° en perdant de l'acide carbonique; vers 160°, le dégagement gazeux cesse, la masse se solidifie pour entrer en fusion à 175°. Il se forme ainsi un nouvel acide que l'on purifie par cristallisation dans l'eau. C'est l'acide

diglycolylmaléique
$$\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C} - \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$$

$$\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C} - \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$$
 qui fond à 176°. Cet acide

se forme aussi en partie dans la préparation de l'acide dimalonylmaléique lorsque l'on décompose par l'acide chlorhydrique le sel de sodium correspondant. S. P.

Sur les transpositions moléculaires dans les synthèses d'hydrocarbures aromatiques au moyen du chlorure d'aluminium; J. SCHRAMM (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 613). — Pour élucider la question des transpositions moléculaires dans la synthèse des hydrocarbures aromatiques par la méthode de MM. Friedel et Crafts, l'auteur a repris l'étude de l'action qu'exerce la benzine sur un certain nombre de chlorures alcooliques en présence du chlorure d'aluminium.

Dans ces conditions, le chlorure d'isobutyle $(\text{CH}^3)_2\text{CH} - \text{CH}^2\text{Cl}$ donne une butylbenzine bouillant à 167° ($H = 736^{\text{mm}}$), liquide à — 20° et dont la densité à 15° est 0,8718. Au contraire, par la méthode de Fittig (sodium sur benzine bromée et chlorure d'isobutyle), on obtient l'isobutylbenzine bouillant à 170° et de densité 0,8578. L'odeur de ces deux hydrocarbures est très différente. Enfin, la première, traitée par le brome en présence de l'iode, donne un dérivé monobromé, fusible à 13-14°, tandis que l'autre fournit, dans les mêmes conditions, une bromobutylbenzine liquide à — 20°. Il y a donc transposition moléculaire et, au lieu de l'isobutylbenzine, il se forme du triméthylphénylméthane.

Le chlorure de butyle tertiaire donne le même hydrocarbure,

dont l'identité a été constatée par la formation du dérivé bromé, fusible à 14°.

Avec le chlorure de butyle normal, on a une butylbenzine bouillant à 173°,5 ($H = 735^{mm}$) et de densité 0,8665, différente des deux précédentes et de la butylbenzine normale obtenue par la méthode de Fittig. Celle-ci, traitée par le brome à la lumière solaire, donne un dérivé dibromé, fusible à 70°, tandis qu'avec la première il se produit un dérivé dibromé, liquide à - 18°. C'est bien la butylbenzine secondaire $C^6H^5-CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^3H^5 \end{smallmatrix}$ obtenue par l'action du zinc-éthyle sur le brométhylphényle $C^6H^5-CHBr-CH^3$.

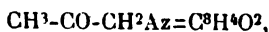
Le chlorure iso-amylque $(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^2-Cl$ donne de même un hydrocarbure bouillant à 187°,5 ($H = 737^{mm}$) différent de celui que l'on obtient par la méthode de Fittig. Celui-ci donne par le brome un dérivé dibromé, fusible à 128-129°, tandis que l'amylbenzine préparée au moyen du chlorure d'aluminium donne un dérivé dibromé liquide à - 18°.

En résumé, les chlorures primaires de la série grasse donnent lieu à une transposition moléculaire en ce sens que le phényle, au lieu de se substituer au chlore, s'unit à un atome de carbone voisin secondaire ou tertiaire. Au contraire, avec les chlorures secondaires ou tertiaires, la réaction est normale.

Cela provient, non de ce que, en présence de chlorure d'aluminium, le chlorure primaire se transforme en chlorure secondaire (bien que Kékulé et Schrötter l'aient montré pour le bromure de propyle), mais le chlorure primaire se dédouble en acide chlorhydrique et hydrocarbure non saturé, lequel, en présence du chlorure d'aluminium, réagit sur la benzène, ainsi que l'ont montré MM. Friedel, Balsohn et Essner (*Bull.*, t. 21, p. 540, et t. 22, p. 213).

S. F.

Action de la phtalimide potassique sur quelques composés halogènes et oxygénés; C. GOEDECKE-MEYER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2684). — 1° *Phtalimide potassique et acétone chlorée*. — Un mélange intime de ces deux substances, chauffé à 120° pendant vingt minutes, se colore en brun foncé et se solidifie après refroidissement. La masse, traitée par l'eau bouillante, lui abandonne une matière cristallisant par refroidissement en aiguilles blanches fondant à 117°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzène, l'acide acétique, insoluble dans la ligroïne. La formule de ce corps est



c'est l'acétonylphthalimide. La présence du groupe carbonyle y est facilement révélée par l'hydroxylamine, qui donne une oxime cristallisée en prismes fondant à 172°, et par la phénylhydrazine, qui donne également la phénylhydrazone correspondante



cristallisée en petits prismes jaunes, fondant à 150-152° avec décomposition, insolubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et la ligroïne.

L'auteur a vainement essayé de scinder ce corps en acide phthalique et amido-acétone.

2° *Action de la phthalimide potassique sur l'acétophénone bromée.*

— Cette acétophénone bromée préparée d'après la méthode de Möhlau (*Bull.*, t. 40, p. 671), mélangée intimement avec la quantité correspondante de phthalimide potassique et chauffée à 150° environ une heure, abandonne à l'eau bouillante une matière qui, après une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique, donne de petites paillettes quadratiques fondant à 167°, insolubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans les autres liquides organiques. Cette phénacylphthalimide a pour formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^2\text{Az} = \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2$; la phénylhydrazone correspondante cristallise en aiguilles orangées fondant à 155°. Les essais tentés pour dédoubler ce corps en acide phthalique et amido-acétophénone échouèrent également.

Acide phénacylphthalamique $\text{COOH.C}^6\text{H}^5.\text{CO.AzH.CH}^2.\text{CO.C}^6\text{H}^5$.

— Il s'obtient en dissolvant le composé précédent dans un léger excès de potasse alcoolique, étendant avec de l'eau et précipitant par l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fondant à 160°, insolubles dans l'eau, solubles dans les autres véhicules. Cet acide fournit, avec le cuivre et l'argent, des sels bien cristallisés.

Amido-acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO.CH}^2.\text{AzH}^2$. — L'acide précédent, chauffé pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique concentré au réfrigérant à reflux, se décompose en acide phthalique et chlorhydrate d'amido-acétophénone; on se débarrasse de l'acide phthalique par filtration, évaporation et entraînement par la vapeur d'eau. Le chlorhydrate, cristallisé dans l'alcool à 98 0/0, se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 188°,5 (corrigé) en un liquide rouge, tachant fortement la peau.

Avec le chlorure de platine, on obtient le sel



en aiguilles jaune-clair fondant à 210° avec décomposition.

Le picrate, en longues aiguilles plates, fond à 175°.

En solution aqueuse, il donne par l'ammoniaque un précipité d'iso-indol en paillettes rhombiques, comme l'ont déjà observé MM. E. Braun et V. Meyer (*Bull.*, t. 49, p. 1038), qui lui donnent le nom de diphénylaldine, tandis que L. Wolff (*Bull.*, t. 48, p. 280) l'appelle diphénylpyrazine.

3° *Action sur l'éther chloracétique.* — On obtient, quand on chauffe deux heures à 150° un mélange équimoléculaire des deux substances, de longues aiguilles blanches fondant à 112-113°, et qui constituent le phtalimide-glycocolate d'éthyle



Ce corps est peu soluble dans l'alcool et la ligroïne. Contrairement aux indications de M. Reese (*Lieb. Ann. Chem.* t. 242, p. 5), il ne se saponifie pas par ébullition avec l'eau. Il se scinde facilement par l'acide chlorhydrique à 200°, en chlorhydrate de glycolle, acide phtalique et chlorure d'éthyle.

4° *Action sur l'épichlorhydrine.* — Les résultats ne sont pas nets; on obtient à 120° de très petites quantités d'un corps cristallisé en aiguilles blanches, fondant à 204°, dont la composition semble être $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az}.\text{CH}^2.\text{CH}.\text{CH}^2$, tandis que ce composé,



dédoublé comme plus haut par HCl, donne de l'acide phtalique et une base qui paraît être une diamine $\text{AzH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}^2.\text{AzH}^2$.

5° *Action sur l'α-dichlorhydrine.* — 2 molécules de phtalimide potassique, chauffées à 115-150° pendant quinze à vingt minutes, avec 1 molécule de dichlorhydrine, donnent un corps qui, après cristallisation dans l'acide acétique, se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 205°. Ce corps est la β-oxytriméthylènediphtalimide $\text{CH}^2(\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2).\text{CH}.\text{OH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2.\text{Az})\text{CH}^2$.

1 molécule de cette substance, bouillie avec 2 molécules de potasse en solution aqueuse, jusqu'à dissolution complète, puis précipitée par HCl, donne l'acide oxytriméthylènediphtalamique $\text{CH}.\text{OH}(\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}^2)$, corps très hygrométrique, fondant à 120°; il perd 2 molécules d'eau à 128° et redonne le composé précédent.

Cet acide, traité par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, ou chauffé deux heures à 165° avec le même acide, en tubes scellés, se dédouble en acide phtalique et en chlorhydrate de β-oxytriméthylènediamine $\text{CH}^2.\text{AzH}^2.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}^2.\text{AzH}^2.2\text{HCl}$. C'est une substance formée de petites aiguilles blanches fondant à 184°,5, très hygrométrique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Elle donne un picrate en belles aiguilles jaunes, fondant à 230° en se décomposant. Le sel de platine correspondant cristallise en longues aiguilles orangées, solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther ; il se détruit à 240°. Le sel d'or cristallise bien et est très peu soluble. Le ferrocyanure détermine également un précipité cristallin insoluble, blanc verdâtre, qui se détruit à 260°, qui a pour composition $C^3H^{10}Az^3O(H^4FeC^6Az^6)^3$.

L'oxytriméthylènediamine avait été déjà obtenue par Claus en faisant agir l'ammoniaque sur la dichlorhydrine ; mais elle était ainsi fort impure, et il ne put en donner les propriétés caractéristiques.

ÉT. BR.

Sur les amido-isopropylbenzines ; E.-J. CONSTAM et H. GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1157). — Sous le nom de *para-amido-isopropylbenzine* $C^6H^4.AzH^2.C^3H^7_{(4)}$, Louis (t. 40, p. 86) décrit une base obtenue par l'action de l'alcool isopropylique sur l'aniline en présence du chlorure de zinc ; ce corps bout à 216-218°, et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant ; il a été transformé en acide p.-iodobenzoïque ; ce qui prouve bien qu'il a la constitution ci-dessus. Nicholson (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 65, p. 58) avait déjà obtenu, par réduction du nitrocumène, une cumidine bouillant à 225°, dont l'oxalate avait été purifié par cristallisation, et qui se solidifiait lorsqu'on la refroidissait fortement.

Les auteurs, reprenant ces recherches, ont reconnu l'identité de ces deux corps.

Cumidine dérivée du nitrocumène. — Le nitrocumène, préparé en traitant à froid le cumène (provenant de l'acide cuminique) par un mélange d'acides sulfurique et azotique et purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base obtenue, distillée dans un courant de vapeur d'eau, est transformée en oxalate. Par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, on sépare ce sel en deux portions, l'une moins soluble, fusible à 157-158°, l'autre plus soluble, fusible à 125-128°.

La première portion, traitée par la soude, fournit une huile qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau ; on épuise au moyen de l'éther le liquide distillé, et on obtient une huile incolore, devenant foncée à la lumière, bouillant à 217-220°, ne se solidifiant pas à -20°. Pour fixer la constitution de ce corps, on le transforme en nitrile par la méthode de Sandmeyer ; ce nitrile, saponifié par la potasse alcoolique, fournit un acide fusible

à 115°,5, présentant toutes les propriétés de l'acide cuminique (p.-isopropylbenzoïque) $C^{10}H^{12}O^2$, lequel, traité par l'acide azotique fumant, se transforme en acide nitrocuminique, fusible à 154°.

La cumidine de Nicholson est donc la p.-amido-isopropylbenzine (1.4.) Son *oxalate* $(C^9H^{13}Az)^2.C^2O^4H^2 + 2H^2O$, cristallise en lamelles blanches, presque insolubles dans l'eau, qui fondent en se décomposant à 159°. Le *dérivé acétylé* $C^9H^{11}AzH.C^3H^3O$, cristallise dans l'eau chaude en lamelles blanches, fusibles à 102-102°,5. L'*urée* $C^9H^{11}.AzH.COAzH^2$, qu'on obtient en traitant le chlorhydrate par le cyanate de potassium, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, fusibles à 152°.

La seconde portion, qui renferme l'oxalate le plus soluble, fusible à 125-128°, traitée par la soude, fournit une base bouillant à 214-223°; le dérivé acétylé peut être séparé, par cristallisation fractionnée, en deux corps, dont l'un fond à 102°,5, et est, par conséquent, l'acétyl-p.-cumidine, et dont l'autre, fusible à 72°, est l'acétyl-o.-cumidine, qui sera décrite plus loin.

Il suit de là que l'action des acides sulfurique et nitrique sur le cumène, à froid, donne un mélange de paranitrocumène (produit principal) et d'orthonitrocumène, dont la réduction fournit la paracumidine (para-amido-isopropylbenzine) et l'orthocumidine (ortho-amido-isopropylbenzine).

Para-amido-isopropylbenzine de Louis. — La base obtenue en suivant exactement la méthode de Louis est une huile incolore, brunissant rapidement, bouillant à 218°. Elle présente toutes les propriétés du corps obtenu au moyen du nitrocumène, et fournit exactement les mêmes dérivés.

Ortho-amido-isopropylbenzine $C^9H^4.AzH^2_{(1)}.C^3H^7_{(2)}$. — Comme il a été dit plus haut, la réduction du nitrocumène fournit, outre la paracumidine, une seconde base, probablement l'o.-amido-isopropylbenzine, dont le dérivé acétylé fond à 72°. Les auteurs ont obtenu le même dérivé avec l'orthocumidine. Pour préparer l'orthocumidine, on traite l'acide amidocuminique $C^9H^3.CO^2H_{(1)}.AzH^2_{(3)}.C^3H^7_{(4)}$, par la chaux sodée. Il distille une huile brune renfermant de l'indol (Fileti, *Bull.*, t. 42, p. 190). On la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe le liquide acide dans un courant de vapeur d'eau, on filtre, on alcalinise et on distille dans la vapeur d'eau. L'huile obtenue est transformée en chlorhydrate qu'on purifie par cristallisation. Ce chlorhydrate, décomposé par la soude, fournit une huile incolore, bouillant à 214° (sous la pres-

sion de 732^{mm}), ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. C'est l'ortho-amido-isopropylbenzine (1.2).

Son chlorhydrate, très soluble dans l'eau, cristallise en prismes incolores.

L'oxalate ($C^6H^{13}Az^2$). $C^2O^4H^2 + H^2O$, plus soluble dans l'eau que la combinaison para, fond à 173°. Le mélange des deux oxalates fond plus bas que le moins fusible.

L'acétyl-o-cumidine cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fusibles à 72°.

L'urée $C^6H^4.C^3H^7_{(1)}.AzHCOAzH^2_{(2)}$, cristallise dans l'eau en petites aiguilles, fusibles à 133-134°.

A. FB.

Sur les produits de l'oxydation de l'acétophénène par l'acide nitrique de densité 1,4; A.-F. HOLLMAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2835). — D'après une communication précédente, le produit principal de cette action est un corps de formule $C^{16}H^{10}Az^2O^4$ pour lequel l'auteur propose le nom de diphényldinitrosacyle, et auquel il attribue la constitution



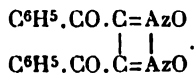
ainsi que cela résulte de l'évaluation de son poids moléculaire par la méthode de Raoult (*Bull.*, t. 50, p. 115).

Pour éclaircir la constitution du groupe $C^2Az^2O^2$, l'auteur a essayé sans succès l'action des réducteurs; la poudre de zinc et l'acide acétique donnent du dibenzoyléthane symétrique, les autres détruisent la molécule.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré fut plus décisive; elle a lieu suivant l'équation :



L'éthylate de sodium réagit de la même façon. Il en résulte pour ce corps la constitution suivante :



Cette formule se trouve confirmée par la synthèse de ce corps obtenu par l'action de l'acide azotique (dens. 1.4) sur la nitroso-acétophénène de M. Claisen (*Bull.*, t. 48, p. 393). On peut encore y arriver par l'action de l'acétophénène sur un mélange de nitrite d'amyle et d'éthylate de sodium.

Action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle. — En traitant 5 grammes du composé par 5 grammes d'aniline en solution

éthérée et faisant bouillir deux heures au réfrigérant à reflux, on obtient de belles aiguilles brillantes et brunes fondant à 160°, et qui constituent la phénylbenzamide. Ces cristaux ont la curieuse propriété, quand on les maintient quelque temps à 100°, de se transformer, en dégageant une odeur analogue à celle des carbylamines en un corps cristallisé blanc, fondant à 205°.

Action de l'anhydride acétique. — Quand on chauffe à 110-120°, 1 partie du composé avec 6 parties d'anhydride acétique, on obtient des aiguilles, groupées en étoiles, fondant à 49°, qui ne sont autre chose qu'un produit d'addition des deux corps.

Produit accessoire de l'action de l'acide nitrique sur l'acétophénone. — Dans cette réaction, on obtient un composé très blanc, fondant à 179°, dont la formule brute est la même que celle du diphényldinitrosacycle; il est insoluble dans l'acide acétique et se détruit avant de se réduire en vapeur. Il ne fournit pas de dibenzoyléthane, et résiste à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'aniline.

ÉT. BR.

Sur la benzoylaldéhyde; L. CLAISEN et L. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1135). — Les auteurs ont annoncé antérieurement (t. 49, p. 292) que, lorsqu'on fait agir le formiate d'éthyle sur l'acétophénone, en présence d'éthylate de sodium, on obtient le sel de sodium de la benzoylaldéhyde $C^6H^5.CO.CHNa.CO.H$. La précipitation de ce composé, qui est très lente, est favorisée par un refroidissement énergique du produit de la réaction. Ce sel, purifié par lavage à l'alcool et à l'éther, se conserve assez longtemps dans l'air sec; à l'air humide, il se colore en jaune; chauffé en solution aqueuse, il se décompose en acétophénone et acide formique. Les auteurs décrivent les différents sels qu'on obtient par double réaction entre le nouveau composé sodique en solution aqueuse et les sels métalliques; le sel de cuivre $(C^6H^5O)^2Cu$, cristallise en petits prismes vert foncé, très instables.

La benzoylaldéhyde, séparée de son sel de sodium par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique, est une huile jaune dont la solution éthérée fournit une combinaison cristalline blanche, lorsqu'on l'agite avec du bisulfite de sodium concentré; elle devient de plus en plus épaisse, en se décomposant, pour donner, très probablement, un produit de condensation.

Méthylanilide de la benzoylaldéhyde $C^6H^5O.Az < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$. — Ce corps se dépose en lamelles, fusibles à 93°, lorsqu'on ajoute à la

solution du sel de sodium dans l'alcool aqueux de l'acide acétique et de la méthylaniline. A la suite de cristallisations répétées, le point de fusion s'élève à 103°.

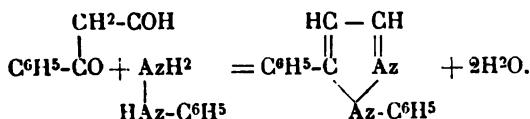
Benzylanilide de la benzoylaldéhyde $C^6H^7O.Az < \begin{smallmatrix} C^7H^7 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$. — Cristaux jaunâtres, fusibles à 130°, obtenus par la même méthode que le composé précédent.

Combinaison de la benzoylaldéhyde avec l'ammoniaque. — Lorsqu'on abandonne l'aldéhyde, en solution étherée, avec de l'acétate d'ammonium, en solution acétique, il se dépose, au bout de quelques jours, une combinaison cristallisée très peu soluble dans les dissolvants usuels, qu'on purifie par cristallisation dans le toluène ou le xylène chaud. On obtient des prismes jaune clair, fusibles à 219-220°, répondant à la formule $C^{18}H^{15}O^3Az$.

L'analyse de la combinaison *benzoloïque de la benzoylaldéhyde* $\begin{smallmatrix} C^6H^5.CO \\ COH \end{smallmatrix} > CH.Az = Az.C^6H^5$, fusible à 103°, qui sera décrite plus tard, prouve bien que la benzoylaldéhyde a la composition correspondant à la formule donnée plus haut. On n'a d'ailleurs pas affaire ici à un polymère ou à un produit de condensation. Si, en effet, on ajoute de la phénylhydrazine à la benzoylaldéhyde en solution étherée, on obtient une masse cristalline blanche, fusible à 118-120°, qui est la *phénylhydrazone*



Par distillation, ce corps perd de l'eau et se transforme en une huile épaisse, bouillant à 334-336°, qui n'est autre que le *diphénylpyrazol* de Beyer et Claisen (t. 49, p. 291), et qu'on peut obtenir à l'état de cristaux, fusibles à 56°, en ajoutant à l'huile un cristal de diphénylpyrazol obtenu par la méthode décrite par ces auteurs; ce corps se forme aux dépens de la benzoylaldéhyde d'après l'équation suivante :



Il resterait à savoir si la benzoylaldéhyde a bien la constitution normale indiquée ou l'une des deux formules : $C^6H^5-C(OH)=CH-COH$ ou $C^6H^5-CO-CH=CH-OH$.

Si, à un mélange de formiate diéthylique et d'acétophénone on ajoute du chlorure d'acétyle, il se produit une réaction très vive;

le liquide, fortement coloré en brun, laisse déposer un corps cristallisé, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther acétique chaud, et qui se dépose de sa solution dans ce dernier dissolvant en beaux prismes incolores, fusibles à 169-170°.

Ce corps n'est autre que la *triphénylbenzine*. Le mode de formation de ce composé n'est pas encore expliqué. A. FB.

Action de l'oxalate d'éthyle sur l'acétone; L. CLAISEN et N. STYLOS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1141). — Les auteurs ont signalé dans un mémoire précédent (t. 19, p. 291) le mode de formation de l'éther *acétone-oxalique* ou *acétopyruvique*, $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_3\text{.CO.COOC}^2\text{H}_5$. Ce corps fournit une combinaison cuivrique $(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Cu}$, qui cristallise en aiguilles vert clair; chauffé avec de l'acide acétique et de l'acétate de sodium solide, il donne lieu à une belle coloration violette, rappelant celle du permanganate de potassium.

Si à un mélange, fortement refroidi, d'éthylate de sodium exempt d'alcool (2 mol.) avec dix ou vingt fois son poids d'éther anhydre, on ajoute de l'acétone (2 mol.) et de l'éther oxalique (1 mol.), il se dépose au bout de deux jours la combinaison sodique

de l'*oxalyldiacétone* $\begin{array}{c} \text{CO-CH}_3\text{-CO-CH}_3 \\ | \\ \text{CO-CH}_3\text{-CO-CH}_3 \end{array}$. La solution aqueuse de ce

sel, traitée par l'acide acétique, fournit des aiguilles prismatiques, blanches, d'oxalyldiacétone. Ce corps, fusible à 120-121°, est assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, moins soluble dans la ligroïne et l'eau froide; il donne une coloration rouge-brun foncé avec le chlorure ferrique alcoolique.

Lorsqu'on fait bouillir l'acétone-oxalate d'éthyle avec de la phénylhydrazine en solution acétique, et qu'on précipite le produit de la réaction par l'eau, on obtient une huile épaisse, non distillable, *méthylphénylpyrazolcarbonate d'éthyle* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^2\text{.COOC}^2\text{H}_5$. Saponifié par la potasse alcoolique étendue d'eau, cet éther fournit l'acide *méthylphénylpyrazolcarbonique* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^2\text{.COOH}$, qui est fusible à 96°; il renferme soit de l'eau, soit de l'alcool de cristallisation, car lorsqu'on le sèche à 80-90°, son point de fusion s'élève à 134-136°.

Chauffé à 200-210°, cet acide perd de l'acide carbonique et se transforme en une huile distillant sans décomposition à 256-257°, dont la formule répond à celle du *méthylphénylpyrazol*; ce corps devient solide dans un mélange réfrigérant, mais il est liquide à la température ordinaire; sa densité à 15° est 1,085. Il semble être

isomérique avec le méthylphénylpyrazol solide obtenu par Knorr en parlant de la pyrazolone de l'éther acéto-acétique, que cet auteur indique comme étant le (1)phényl-(3)méthylpyrazol (voir le composé décrit dans le mémoire qui suit).

A. FB.

Sur l'aldéhyde acéto-acétique $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3\text{COH}$; **L. CLAISEN** et **N. STYLOS** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1144). — Lorsque, à de l'éthylate de sodium (1 mol.) pulvérisé, exempt d'alcool et arrosé de dix fois son poids d'éther anhydre, on ajoute, en agitant et refroidissant énergiquement, un mélange d'acétone (1 mol.) et de formiate d'éthyle, on obtient, au bout de peu de temps, une masse blanche demi-solide, formée par le sel de sodium de l'aldéhyde acéto-acétique :

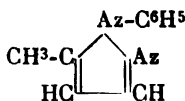


Ce sel de sodium, lavé à l'éther, devient liquide à l'air humide; sa solution aqueuse, traitée par l'acétate de cuivre, fournit un sel $(\text{C}^4\text{H}_5\text{O}^2)^2\text{Cu}$, qui cristallise en aiguilles bleu clair, solubles à l'ébullition dans la benzine et l'éther, moins solubles dans ces dissolvants froids et dans la ligroïne.

Le sel de sodium est très soluble dans l'eau; les acides acétique et chlorhydrique ne séparent rien de sa solution; sous l'influence de l'acide acétique, 3 molécules de l'aldéhyde mise en liberté se combinent en donnant la *triacétylbenzine*. Avec les acétates d'aniline, de toluidine, de naphtylamine, on obtient des combinaisons anilidiques; avec l'acide acétique, l'alcool et le chlorure ferrique, il se produit une coloration orangé intense.

On peut obtenir la triacétylbenzine directement en parlant du formiate d'éthyle, de l'acétone et de l'éthylate de sodium. Après avoir abandonné le mélange pendant quelque temps à lui-même, on y ajoute une petite quantité d'eau glacée; on obtient deux couches de liquide; la couche inférieure est une solution aqueuse du sel de sodium de l'aldéhyde. On traite cette couche par l'acide acétique; au bout de quelques heures, il se sépare une masse cristalline qu'on lave à l'eau et à l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles blanches de triacétylbenzine, fusibles à 162-163°, peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau, très solubles dans l'acide acétique. Cette triacétylbenzine est symétrique, car, par oxydation au moyen de l'acide azotique, elle fournit l'acide trimésique, dont le sel de baryum répond à la formule $(\text{C}^6\text{H}_3\text{O}^4)^2\text{Ba}^2 + \text{H}_2\text{O}$, et dont l'éther triméthérique fond à 142-143°, comme l'a déjà indiqué Pratti (t. 48, p. 298).

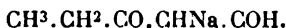
L'aldéhyde acéto-acétique fournit facilement un dérivé *benzol-azoïque* $C^6H^5-Az=Az-CH<\begin{smallmatrix} COH \\ CO.CH_3 \end{smallmatrix}$; ce corps, fusible à 117-118°, sera décrit plus longuement dans un prochain mémoire. L'aldéhyde fournit également un dérivé *pyrazolique*, dont la constitution est probablement celle d'un (1)phényl-(5)méthylpyrazol :



Pour l'obtenir, il suffit, lorsqu'on a préparé une solution aqueuse du sel de sodium de l'aldéhyde comme pour obtenir la triacétylbenzine, et qu'on a lavé cette solution à l'éther pour enlever l'acétone qu'elle peut retenir, d'ajouter de l'acide acétique et de la phénylhydrazine en solution acétique. On obtient une huile qui, après plusieurs distillations, bout à 254-257°, et semble identique avec le méthylphénylpyrazol décrit dans le mémoire qui précède.

Les auteurs ont préparé les homologues suivants du sel de sodium de l'aldéhyde acéto-acétique.

Sel de sodium de l'aldéhyde propionylacétique



On le prépare au moyen du formiate d'éthyle et du méthyléthylcarbonyle. Le pyrazol correspondant (éthylphénylpyrazol) $C^{11}H^{12}Az^2$, est un liquide incolore, bouillant à 273-275°, dont la densité à 15° est 1,064.

Sel de sodium de l'aldéhyde butyrylacétique



On l'obtient au moyen du formiate d'éthyle et du méthylpropylcarbonyle. Le sel de cuivre cristallise en prismes d'un vert grisâtre, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau. Le pyrazol $C^{12}H^{14}Az^2$, est une huile incolore, bouillant à 279-281°, dont la densité à 15° est 1,0435.

Sel de sodium de l'aldéhyde heptylacétique

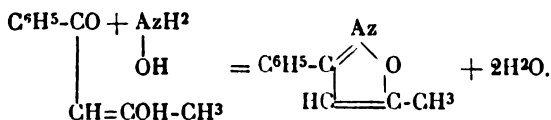


On la prépare avec le formiate d'éthyle et le méthylhexylcarbonyle. Le pyrazol qui en dérive, $C^{15}H^{20}Az^2$, est une huile épaisse, bouillant à 318-320°.

A. FB.

Sur la benzoylacétone; L. CLAISEN et O. LOW-MAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1149). — La benzoylacétone $C^6H^5.CO-CH^2-CO-CH^3$ (t. 49, p. 288) se combine avec l'hydroxyl-

amine, comme l'a déjà montré Cérésolé (t. 44, p. 525). On chauffe au bain-marie une solution aqueuse de son sel de sodium avec la quantité calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après refroidissement, on ajoute un excès de soude, et on fait cristalliser dans la ligroïne le produit obtenu. On a ainsi un corps fusible à 67-68°, répondant à la formule $C^{10}H^9OAz$, et non $C^{10}H^{11}O^2Az$, comme l'indique Cérésolé; ce n'est pas une monoxime, mais un corps renfermant H^2O en moins. Ce corps serait formé, d'après les auteurs, de la même manière que le pyrazol résultant de l'action de la phénylhydrazine sur la benzoyl-acétone, à laquelle il faudrait alors attribuer la formule $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH = C(OH) \cdot CH^3$:



Les homologues de la benzoyl-acétone $C^6H^5 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO \cdot CH^3$, semblent difficiles à obtenir. En chauffant le sel de sodium de la benzoyl-acétone avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle, on obtient une huile bouillant à 200-220°, qui est en partie composée de benzoate d'éthyle, dont on se débarrasse facilement par saponification; la portion non attaquée par la potasse bout à 218-221°, et répond à la formule de l'éthylacétophénone (*butyrophénone*) $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^2 \cdot C^2H^5$. Ces corps doivent être considérés comme des produits de décomposition de l'éthylbenzoyl-acétone.

On obtient ce dernier corps, bien qu'en faible quantité, lorsque, après avoir préparé le sel de sodium de la benzoyl-acétone en traitant l'acétone en solution dans la benzine par le sodium, on chauffe ce sel avec de l'iodure d'éthyle; on a ainsi une huile incolore, bouillant à 265-270°, qui répond à la formule $C^{12}H^{14}O^2$.

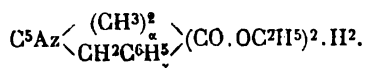
Les auteurs terminent par des considérations théoriques, qui ne peuvent être développées ici, sur le mode de formation de l'éther acéto-acétique.

A. FB.

Action de l'aldéhyde phénylacétique sur un mélange d'ammoniaque et d'éther acétylacétique;

A. JEANRENAUD (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1783). — On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de 1 molécule (8 gr.) d'aldéhyde phénylacétique, 2 molécules (17 gr.) d'éther acétylacétique et 1 molécule d'ammoniaque (20 gr. d'une solution alcoolique à 80/0). La réaction se fait plus aisément si l'on opère sous une pression de 20 centimètres de mercure. Pendant le refroidissement du liquide, le ballon se remplit d'une masse cristalline fusible

à 115°, constituant l'éther de l'acide benzyllutidinehydrodicarbonique



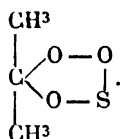
Ce corps, traité en solution alcoolique par l'anhydride azoteux, se transforme en éther de l'acide lutidinedicarbonique $\text{C}^5\text{Az}(\text{CH}^3)_2(\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5)_2$.

On voit donc que, par cette oxydation, le corps primitif a perdu H^2 , et que, de plus, le radical benzyle s'est séparé du reste de la molécule; on retrouve de l'acide benzoïque dans la liqueur.

Ce fait n'a rien d'inattendu, car on sait déjà que, par oxydation, l'éther de l'acide isopropyllutidinehydrodicarbonique se transforme en éther de l'acide lutidinedicarbonique.

CH. C.

Combinaisons de l'acétone avec les sulfites des amines aromatiques ; P. BESSNECK (*D. ch. G.*, t. 21. p. 1906). — L'acide sulfureux gazeux se combine à l'acétone avec dégagement de chaleur, et l'on obtient un liquide très instable qui semble cependant contenir

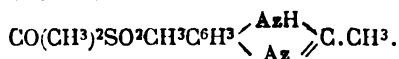


Si l'on dissout ce liquide dans une fois et demie son volume d'alcool et qu'on y laisse tomber goutte à goutte 1 molécule d'aniline, on obtient de belles aiguilles insolubles dans l'acétone, très solubles dans l'eau, et constituant le sulfite d'acétone-aniline $\text{CO}(\text{CH}^3)_2\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$.

Les cristaux de ce composé sont très stables et peuvent, en tubes scellés, se garder plusieurs mois. A l'air libre, ils s'altèrent un peu plus vite. Une élévation brusque de température, les alcalis, les acides, le décomposent presque instantanément.

Les sulfites d'acétone diméthylaniline, d'acétone monoéthylaniline se préparent de la même façon, et leurs propriétés sont absolument analogues à celles du sulfite précédent.

Enfin on peut, par le même procédé, préparer le sulfite d'acétonéthényltoluyèneamidine



Les rendements, dans tous les cas, sont absolument théoriques.

CH. C.

Sur l'acide dianilidosuccinique; J. GORODETZKY et C. HELL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1795). — Si l'on traite au bain-marie un mélange d'éther dibromosuccinique et de 4 molécules d'aniline, on voit se former presque instantanément une masse cristalline qui augmente peu à peu. Après refroidissement, on traite le produit d'abord par l'éther, puis par l'eau acidulée. Il reste sur le filtre une masse insoluble que l'on fait recristalliser dans l'alcool, et qui constitue l'éther dianilidosuccinique, fusible à 150°. Ce corps est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'éther; il se dissout dans les acides, mais l'addition subséquente d'une petite quantité d'eau suffit pour le précipiter de ces solutions. La potasse alcoolique saponifie aisément cet éther; il se forme un sel alcalin qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne un précipité blanc d'acide dianilidosuccinique.

Cet acide se décompose à 190°, sans fondre; il est insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole et la benzine; son meilleur solvant est l'acide acétique cristallisable.

Le sel de sodium est peu soluble dans l'eau froide, et presque insoluble dans une liqueur alcaline. Le sel de potassium, au contraire, est très soluble: aussi est-il difficile de l'obtenir cristallisé. Les autres sels forment des précipités peu caractéristiques.

On peut faire réagir jusqu'à 6 molécules de brome sur l'éther dianilidosuccinique dissous dans le chloroforme; on obtient alors l'éther de l'acide hexabromodianilidosuccinique $C^2H^2(AzH.C^6H^2Br^3)^2(CO.O C^2H^3)^2$. Cet éther est très soluble dans le chloroforme, l'éther, la benzine et l'alcool bouillant. Il fond à 103-104°. Saponifié par la potasse alcoolique à l'ébullition, il donne un sel alcalin qui, par refroidissement, se dépose en très jolis cristaux; le sel d'ammonium est très peu soluble.

L'acide hexabromodianilidosuccinique fond vers 230°, en se décomposant partiellement. Il est insoluble dans l'eau, et très peu soluble dans la majeure partie des solvants neutres habituels.

CH. C.

Sur quelques dérivés de l'acide métacrésylacétique; M. SENKOWSKI (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 854). — L'acide métacrésylacétique, dissous dans l'alcool méthylique et soumis à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique, donne l'éther correspondant; c'est un liquide bouillant de 228° à 229° et dont la densité à 17°,5 est 1,044.

L'éther éthylique est liquide et bout à 237°, et sa densité est 1,018.

Par dissolution de l'acide dans l'acide nitrique refroidi, on a un produit fusible de 70° à 110°, et qui semble être le dérivé mononitré, mais il n'a pu être purifié suffisamment pour l'analyse. Si on laisse la température s'élever et même que l'on chauffe à la fin pendant quelques minutes, on a le dérivé dinitré, qui, cristallisé dans la benzine, fond à 173-174° en se décomposant. Ses sels sont très instables en solution aqueuse, ils se dédoublent même à froid en carbonate et dinitroxylène.

Les éthers correspondants sont plus stables, l'éther méthyllique fond à 41°, l'éther éthylique à 68°; on les purifie tous deux par cristallisation dans la benzine.

S. P.

Sur quelques dérivés aromatiques de l'oxamide et de l'acide oxamique; J. MAUTHNER et W. SUIDA (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 736). — *Acide oxalorthotoluidique* $C^9H^9AzO^3$. — Cet acide préparé comme il a été indiqué (*Bull.*, t. 46, p. 763), chauffé au delà de 100°, se décompose en dégageant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau; il reste de l'oxalotoluide $C^{16}H^{16}Az^2O^2$; la même réaction se produit lorsque l'on chauffe l'acide avec du chlorure d'acétyle.

Oxalorthotoluide. — Ce corps paraît identique avec la substance décrite par Ladenburg, sous le nom de polyformotoluide, et obtenue dans l'action de l'acide oxalique sur l'orthotoluidine. Purifié par de nombreuses cristallisations, il fond à 207°-208°.

Acide oxanilidodiorthocarbonique. — En oxydant par le permanganate de potassium l'oxalorthotoluide en solution neutre, on remplace les deux groupes méthyles par deux carboxyles, mais le rendement est très faible. On obtient de meilleurs résultats en faisant agir l'éther oxalique sur l'acide anthranilique à 140°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'alcool. La masse est épuisée à l'eau, puis à l'ammoniaque; la solution ammoniacale décolorée au noir est décomposée par l'acide sulfurique.

En ajoutant de l'acétate de cuivre à la solution ammoniacale, il se fait un sel basique insoluble, de formule $C^{16}H^{10}Az^2O^6Cu.CuO$.

Le sel neutre d'argent $C^{16}H^{10}Ag^2Az^2O^6$ noircit lorsqu'on le sèche sur l'acide sulfurique.

Acide oxaloxylidique. — Cet acide, obtenu par l'action de l'amidométaxylidine (1.3.4) sur l'éthylxalate de potassium et saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique, est purifié par cristallisation dans l'eau. Il a pour formule $C^{10}H^{11}AzO^3.H^2O$ et perd son eau de cristallisation vers 85°. Il fond sans décomposition à 128°-129°, et

présente les mêmes propriétés que l'acide oxalotoluidique. Par l'action d'une haute température, il donne de l'oxaloxylide.

Oxaloxylide. — On la purifie par cristallisation dans la benzine et l'acide acétique. Elle se présente en aiguilles incolores, fusibles à 210°.

Acide oxalopseudocumidique. — Il se prépare de même par la pseudocumidine et l'éthyloxalate de potassium chauffés à 200°. L'acide cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 100° et fond à 167° en se décomposant. Il peut donner des sels acides de formule $C^{11}H^{12}KAzO^3 + C^{11}H^{13}AzO^3$ et des sels neutres.

L'*oxalopseudocumide*, obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide précédent ou par la pseudocumidine avec l'acide oxalique, cristallise dans la benzine ou l'acide acétique en aiguilles fusibles à 230°.

S. P.

Sur l'acide phénylglycocolle-o.-carbonique et sur la préparation du glycocolle et de ses dérivés ; J. MAUTNER et W. SUIDA (*Mon. f. Chem.*, t. 9, p. 727. —

Les auteurs ont modifié le procédé de préparation des dérivés du glycocolle en ajoutant du carbonate de sodium au mélange d'amine et de l'acide monochloracétique. La réaction se passe alors entre une molécule d'acide et une seule d'amine au lieu de deux, ce qui est à considérer lorsque celle-ci est d'un prix élevé.

Acide phénylglycocolle-orthocarbonique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{AzH-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$

— Dans un litre d'eau on dissout 25 grammes d'acide anthranilique, 20,6 d'acide chloracétique et 32,8 de carbonate de sodium, et on chauffe plusieurs heures en remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée. Après refroidissement on sature par l'acide chlorhydrique, et le précipité rougeâtre qui se forme est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On a ainsi une poudre cristalline jaune clair, anhydre et fusible à 207° en perdant de l'acide carbonique: il se fait ainsi du phénylglycocolle. L'acide est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, presque insoluble dans le chloroforme et la benzine.

Le sel acide de potassium, obtenu par dissolution de l'acide dans la potasse alcoolique, est soluble dans l'alcool étendu. Le sel neutre de baryum cristallise avec $2H^2O$. Celui d'argent, obtenu en ajoutant de l'azotate d'argent au sel ammoniacal, constitue un précipité blanc; qui noircit rapidement à la lumière et même dans l'obscurité lorsqu'on cherche à le sécher.

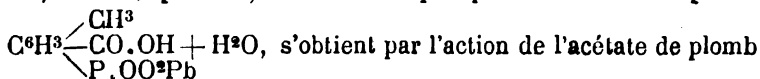
Par l'action du gaz chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide, il ne se produit qu'un seul éther mono-éthylique.

Préparation du glyocolle. — En appliquant ce procédé à la synthèse du glyocolle, on obtient un rendement de beaucoup supérieur à celui que donne l'action de l'ammoniaque seule sur l'acide acétique monochloré.

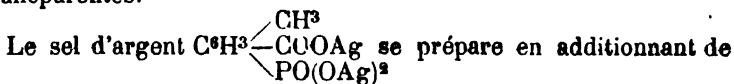
On dissout dans l'eau poids égaux de carbonate de sodium et d'acide chloracétique et on y ajoute un excès d'ammoniaque; on chauffe sept ou huit heures en remplaçant l'ammoniaque évaporée et après avoir acidifié, on concentre à l'état de sirop en ajoutant de l'alcool: les chlorures se précipitent et la solution alcoolique est mise à digérer avec de l'hydrate de cuivre. Le glycollate de cuivre est décomposé par l'hydrogène sulfuré. On répète plusieurs fois ce traitement pour avoir le glyocolle absolument pur.

En remplaçant dans cette préparation le carbonate de sodium par celui de plomb, la purification du glyocolle présente moins de difficultés, mais le rendement est bien inférieur. S. P.

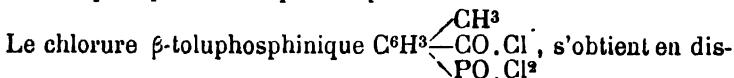
Sur les combinaisons phosphoxyliques et les acides toluphosphiniques (II); J. WELLER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1492). — L' α -toluphosphinate acide de plomb



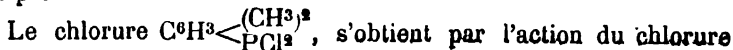
sur une solution d'acide toluphosphinique additionnée d'acide acétique. Il forme un précipité caséux insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne en aiguilles transparentes.



nitrate d'argent une solution de l'acide neutralisée par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque. Le nitrate d'argent, ajouté à une solution d'acide α -toluphosphinique libre, donne un précipité blanc qui doit probablement être un sel acide.



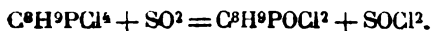
tillant un mélange d'acide β -toluphosphinique (1 mol.) et de perchlorure de phosphore (3 mol.). Il bout à 249° sous 147 millimètres de pression.



d'aluminium sur un mélange de trichlorure de phosphore et de p.-xylène. Il bout à 253° et se solidifie à 30°. D=1,25 à 18.

Traité par le chlore, il se transforme en $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{PCl}_4 \end{smallmatrix}$, masse jaunâtre, fusible à 60° et que l'eau transforme en oxychlorure $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{POCl}_2 \end{smallmatrix}$, liquide incolore bouillant à 280-281°. D=1,31 à 18°.

L'oxychlorure s'obtient encore plus aisément par l'action de l'anhydride sulfureux sur le tétrachlorure



Cet oxychlorure, traité par l'eau bouillante, se transforme en acide p.-xylylphosphinique $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$, fusible à 179-180°, soluble dans l'eau et l'alcool. La chaleur le décompose en p.-xylène et en acide métaphosphorique.

Le sel acide $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{PO}_3\text{HK} \end{smallmatrix}$, s'obtient en ajoutant un excès d'acide au sel neutre de potassium; on évapore le mélange, et l'on traite par l'alcool qui ne dissout que l'acide libre.

Si l'on chauffe en solution aqueuse, un mélange de chlorure de baryum et d'acide, on obtient de beaux cristaux de p.-xylylphosphinate de baryum. Ces cristaux se redissolvent par refroidissement de la liqueur.

L'acide p.-xylylphosphinique se dissout dans l'acide azotique fumant; si l'on projette la solution dans l'eau et que l'on évapore, on obtient l'acide nitré $\text{C}^6\text{H}_2\text{<}\begin{smallmatrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{AzO}^2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$ en aiguilles incolores, fusibles à 224°.

L'acide primitif, traité par le permanganate en solution alcaline, se transforme en acide p.-toluphosphinique $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CH}^3 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$, fusible à 278°. Sous l'action de la chaleur, ce corps se décompose en acide p.-toluique et acide métaphosphorique.

Traité par le perchlorure de phosphore, il se transforme en chlorure $\text{C}^6\text{H}_3\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \text{CH}^3 \\ \text{PO}.\text{Cl}^2 \end{smallmatrix}$ masse cristalline, fusible à 62°.

CH. C.

Dérivés phosphorés de la diméthylaniline; A. SCHENK et A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1497). — Le trichlorure de phosphore réagit aisément sur la diméthylaniline

en présence du chlorure d'aluminium ; on obtient ainsi le chlorure de diméthylamidophosphényle $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{PCl}_2 \end{smallmatrix}$, corps bien cristallisé, fusible à 66°, très peu soluble dans l'éther de pétrole, plus soluble dans l'éther, la benzine et le trichlorure de phosphore.

La chaleur le décompose ; on peut cependant le distiller sous pression réduite (120^{mm}) sans l'altérer sensiblement ; il bout alors à 250°.

Par l'action de l'eau, on obtient, après évaporation, une huile lourde qui, traitée par la soude, épuisée ensuite par l'éther pour extraire la diméthylaniline, cède enfin à l'alcool absolu le diméthylamidophosphénylite de sodium $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{PO}_2\text{HNa} \end{smallmatrix} + 2\text{H}^2\text{O}$.

L'acide libre s'obtient en traitant par H^2S le sel de plomb préparé par double décomposition et mis en suspension dans l'alcool absolu.

L'acide se prépare par évaporation en belles aiguilles fusibles à 162°. Cet acide, très stable en solution alcoolique, se détruit facilement en solution aqueuse légèrement acidulée : il fixe alors H^2O et se décompose en acide phosphoreux et diméthylaniline. La chaleur le détruit complètement.

Si l'on oxyde son sel de sodium par le chlorure de mercure en solution alcoolique chaude, on obtient, après traitement par H^2S , un acide fusible à 133°, constituant l'acide diméthylamidophénylphosphinique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$. Cet acide est peu stable en présence de l'eau.

Pour savoir quelles sont les positions occupées par le phosphore et l'azote dans le chlorure primitif, il est nécessaire d'employer une voie détournée ; si l'on traite la p.-bromodiméthylaniline en solution xylénique par l'amalgame de sodium à 1 1/2 0/0, on remarque, après vingt-quatre heures de chauffe, que le contenu de l'appareil est presque entièrement solidifié ; on l'épuise par la benzine, et l'on obtient après évaporation de beaux cristaux qui s'effleurissent à l'air en perdant de la benzine. On fait alors recristalliser dans le chloroforme, et l'on obtient ainsi la mercurediméthylaniline en beaux prismes, fusibles à 169°. Ce corps est une base très faible. Si on la dissout dans la benzine, ou dans un mélange de benzine et d'alcool, les cristaux obtenus renferment toujours 1 molécule de benzine qu'ils perdent à l'air.

Chauffée avec du chlorure de phosphore en tubes scellés à 120°, cette base se transforme dans le chlorure de diméthylamidophos-

phényle décrit plus haut ; il faut forcément en conclure que, dans ce corps, l'azote et le phosphore occupent les positions 1 et 4.

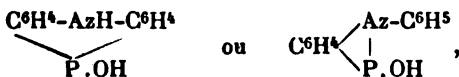
Si l'on traite par le sodium un mélange de ce chlorure (1 mol.) et de chlorobenzine (2 mol.) dilué dans la benzine, on observe un violent échauffement que l'on modère autant que possible par des affusions d'eau froide. On décante ensuite et l'on agite la solution benzinique avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Par addition de soude, on obtient un précipité de diméthylamido-triphénylphosphine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P} \cdot (\text{C}^6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$.

Ce corps est bien cristallisé, très soluble dans la benzine, moins soluble dans l'alcool et l'éther ; il fond à 152°.

Si l'on chauffe en tube scellé, à 250°, un mélange de diphénylamine et de chlorure de phosphore additionné d'un peu de chlorure de zinc, on obtient une huile lourde que l'eau transforme en une substance blanche qui renferme $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzPO}$.

Ce corps, qui doit se représenter par l'une des deux formules :



présente ceci d'intéressant qu'on peut le nitrer sans que le phosphore se sépare. Le composé nitré peut même se transformer en dérivé amidé.

Malheureusement, tous ces corps sont amorphes et presque insolubles dans les solvants usuels.

CH. C.

Sur les dérivés de la diphénylphosphine et de la chlorodiphénylphosphine ; C. DIERKEN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1505). — Le meilleur moyen de préparer la chlorodiphénylphosphine consiste à chauffer à 300°, pendant une centaine d'heures, le chlorure de phosphényle enfermé dans des tubes scellés :



Cette méthode permet d'isoler le corps cherché par simple distillation fractionnée ; de plus, le chlorure primitif non altéré se retrouve et peut rentrer dans une autre préparation. La chlorodiphénylphosphine a déjà été décrite ; elle bout à 210-215° sous 53 millimètres ; à 320° sous 760 millimètres ($D = 1,2293$).

Si l'on chauffe un mélange de ce corps et de chlorure de benzyle en tube scellé, à 180°, les deux composés se combinent, et l'on obtient le chlorure de diphénylbenzylphosphine

$(C^6H^5)_2C^6H^5CH^2PCl^2$ fusible à 187° . L'eau le décompose aisément en donnant naissance à l'oxyde de diphénylbenzylphosphine qui fond à $195-196^\circ$. Cet oxyde se dissout dans un mélange de 2 parties d'acide azotique fumant et 5 parties d'acide sulfurique concentré; cette dissolution, jetée dans l'eau, laisse déposer un corps bien cristallisé; l'oxyde de trinitrodiphénylbenzylphosphine $(C^6H^4AzO^2)_2C^6H^4AzO^2CH^2P.O$ soluble dans l'acide acétique cristallisable et fusible à 206° .

La chlorodiphénylphosphine s'unit également à l'iode de méthyle; elle se sépare cependant du chlorure d'iode, et l'on obtient l'iodeure de diphényldiméthylphosphonium $(C^6H^5)_2(CH^3)^2PI$.

La chlorodiphénylphosphine, traitée par un excès de carbonate de sodium en solution aqueuse ou bien par le zinc à 220° , puis par l'eau, se transforme en diphénylphosphine $(C^6H^5)_2PH$, liquide huileux, insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine. $D = 1,07$. Cette base s'oxyde rapidement à l'air, bien qu'il soit difficile d'arriver à une oxydation complète, ce qui la distingue de la monophénylphosphine.

L'iodeure de méthyle la transforme en iodeure de diphényldiméthylphosphonium $(C^6H^5)_2(CH^3)^2PI$.

L'acide chlorhydrique gazeux s'unit également à la diphénylphosphine pour donner le chlorure de diphénylphosphonium $(C^6H^5)_2PH^2Cl$, masse blanche, soluble dans l'éther, et qui se décompose rapidement au contact de l'air atmosphérique.

La diphénylphosphine s'unit à la chlorodiphénylphosphine avec élimination d'acide chlorhydrique; il se forme la tétraphényldiphosphine $(C^6H^5)_2P-P(C^6H^5)_2$, fusible à 67° et bouillant vers 400° .

Si l'on chauffe vers 140° , en tube scellé, un mélange de diphénylphosphine et de sulfure de carbone, on obtient, après évaporation partielle du sulfure et addition d'éther, une poudre blanche cristalline, très soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone, insoluble dans l'éther, et répondant à la formule $CS \begin{smallmatrix} P(C^6H^5)_2 \\ S.P.(C^6H^5)_2H^2 \end{smallmatrix}$; ce corps fond à 157° .

Si l'on traite par le sodium un mélange à molécules égales de chlorodiphénylphosphine et de p.-bromotoluène, on obtient la p.-diphénylcresylphosphine $(C^6H^5)_2P.C^6H^4CH^3$, base très faible, fusible à 68° .

Traitée par le brome, puis par un alcali, elle se transforme en oxyde de diphénylcresylphosphine $(C^6H^5)_2C^6H^4PO$, fusible à $129-130^\circ$. Cette même base, traitée par le soufre en solution sulfocar-

bonique, se transforme en sulfure de diphénylcresylphosphine (C^6H^5) $_2$ C^7H^7PS , fusible à 139°.

La dicrésylphénylphosphine s'obtient en traitant par le sodium une solution étherée d'un mélange de 1 molécule de chlorure de phosphényle et de 2 molécules de p.-bromotoluène. Elle cristallise aisément et fond à 57°.

Dérivés de l'acide diphénylphosphinique. — Cet acide, traité par un mélange de 3 parties acide sulfurique concentré et 2 parties acide nitrique fumant, se transforme en dérivé dinitré ($C^6H^4AzO^3$) $_2$ $PO.OH$, peu soluble dans les solvants habituels, et fusible à 268°.

Le sel ammoniacal, fusible à 260°, est très peu soluble dans l'eau et l'alcool; les autres sels ne présentent aucune propriété intéressante.

L'acide nitré, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, se transforme en dérivé amidé, dont on obtient de suite le chlorhydrate ($C^6H^4AzH^3$) $_2$ $PO.OH.HCl$, corps trop soluble pour se prêter à la purification. On le traite alors par l'hydrate d'argent, puis par l'hydrogène sulfuré; on obtient par évaporation de petits cristaux bruns peu solubles, fusibles à 276°, et qui constituent l'acide amidé.

CH. C.

Sur quelques acides amidosulfoniques; G. PELLIZZARI et V. MATTEUCCI (Orosi, mai 1888). — I. DÉRIVÉS DE L'ACIDE SULFANILIQUE — *Phtalimidophénylsulfite de sodium* $C^6H^4\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}Az.C^6H^4SO^3Na$. — On chauffe graduellement jusqu'à vers 250° un mélange équimoléculaire de sulfanilate de sodium desséché et d'anhydride phtalique. On purifie le produit obtenu par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce corps est très soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement en fines aiguilles soyeuses.

On a préparé, d'une manière analogue, le sel ammonique $C^6H^4(CO)_2AzC^6H^4.SO^3.AzH^3$ et le sel de baryum. L'acide libre n'est pas stable; à peine mis en liberté, il se scinde en acide phtalique et en acide sulfanilique. L'ammoniaque alcoolique transforme le sel sodique en phtalimide et en sulfanilate de sodium.

Action de l'acide sulfurique fumant sur la phénylphtalimide. — L'acide sulfurique fumant, chauffé au bain-marie avec de la phénylphtalimide, et traité par $BaCO^3$, fournit un mélange de sulfanilate de baryum et de phtalate de baryum.

Succinimidophénylsulfonate de sodium

On opère comme pour le dérivé phtalique en employant de l'acide succinique. Le sel obtenu est très soluble dans l'eau, même à froid, moins soluble dans l'alcool. Le sel de baryum correspondant cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'eau.

Action de l'urée et de la sulfo-urée sur le sulfanilate de sodium.

— La réaction s'effectue le mieux en remplaçant l'urée par le cyanate potassique et la sulfo-urée par le sulfocyanate. Le *carbamidophénylsulfate de potassium* $CO(AzH^2)(AzHC^6H^4 \cdot SO^3K)$ s'obtient aisément en faisant bouillir un mélange d'une solution aqueuse de cyanate de potassium et d'acide sulfanilique, et en évaporant à siccité. Il cristallise en lamelles nacrées très solubles dans l'eau.

Le thiocarbamidophénylsulfonate de potassium

s'obtient, comme le précédent, en chauffant le sulfocyanate et l'acide sulfanilique jusque vers 140°. On purifie par cristallisation dans l'alcool aqueux.

II. DÉRIVÉS DE L'ACIDE NAPHTIONIQUE. — *Phtalimidonaphtylsulfonate de potassium* $C^8H^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Az}C^{10}H^6 \cdot SO^3K + 3H^2O$. — Ce corps s'obtient en chauffant à 150-160° un mélange de naphtionate de potassium et d'anhydride phtalique; on reprend par l'eau, on filtre et on abandonne à la cristallisation.

On obtient le dérivé succinique correspondant en chauffant à 170° un mélange d'acide succinique et de naphtionate de potassium. Le sel potassique ainsi obtenu cristallise avec 2 molécules d'eau.

Si, dans la préparation de ce corps, on élève la température à 200°, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient un corps insoluble, qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 153°, et qui

est constitué par l' α -*naphtylsuccinimide* $C^8H^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Az}C^{10}H^7$. Le groupe SO^3H de l'acide naphtionique est éliminé à l'état de bisulfite de potassium. L' α -*naphtylsuccinimide* se dissout à chaud dans la potasse caustique en fixant une molécule d'eau et en donnant l' α -*naphtylsuccinamate de potassium* $[C^8H^4 \begin{matrix} \text{CO}^2K \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{AzH} \cdot C^{10}H^7 \end{matrix}]$. L'acide

libre cristallise dans l'eau bouillante en lamelles argentines, fusibles à 171°. L'auteur a préparé également les dérivés de la β -*naphtyl-*

amine. Le β -naphtylsuccinimide fond à 180° , l'acide β -naphtylsuccinamique perd, à $190-192^\circ$, une molécule d'eau en se transformant en β -naphtylsuccinimide.

III. DÉRIVÉS DE LA TAURINE. — *Phtalimido-isothionate de potassium*

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} Az. C^3H^4.SO^3K + 1,5 H^2O$. — On chauffe à 160° le sel potassique de la taurine et de l'anhydride phtalique. On reprend par l'eau, on filtre et on abandonne à la cristallisation. L'acide pur ne précipite pas par l'acétate de plomb. Ses sels sont très solubles dans l'eau. L'ammoniaque alcoolique à 130° décompose le sel potassique en phtalimide et en sel potassique de la taurine. L'acide succinique donne des composés analogues qui n'ont pas été analysés.

C. DE B.

Sur l'apiol; J. GINSBERG (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1192).

— Ce travail confirme la majeure partie des expériences de M. de Gerichten (*D. ch. G.*, t. 9, p. 1478. — *Bull.*, t. 28, p. 225).

L'apiol doit définitivement posséder la composition $C^{13}H^{14}O^4$; chauffé avec la potasse alcoolique, il éprouve une transformation isomérique.

Traité par l'acide chromique en solution acétique, il donne un produit d'oxydation $(C^3H^3O)^3$ en belles aiguilles fusibles à 102° et distillant à 815° .

L'apiol se transforme facilement en un produit nitré fusible à 111° que le chlorure stanneux transforme en une base fusible à 118° . Cette base, traitée par l'anhydride acétique, donne un dérivé fusible à 260° .

L'auteur ne donne aucune formule à tous ces composés; il cite seulement le résultat des analyses qu'il a faites.

CH. C.

Sur l'acide α -benzylhomo-orthophtalique; G. EICHELBAUM (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2679). — Ce travail a été entrepris en vue d'arriver à la formation de la benzylisoquinoléine ou de ses dérivés.

α -Benzylhomo-orthophtalonitrile $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CHC^7H^7-CAz \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHz \end{smallmatrix}$. — Le point de départ est le cyanure de benzyle cyané (*Bull.*, t. 49, p. 206); ce corps, chauffé avec le chlorure de benzyle en proportion équimoléculaire dans une solution alcoolique de potasse, donne d'après l'équation

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2-CAz \\ \diagup \quad \diagdown \\ CAz \end{smallmatrix} + C^7H^7Cl + KOH = C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH(C^7H^7)CAz \\ \diagup \quad \diagdown \\ CAz \end{smallmatrix} + KCl + H^2O$,
le nitrile précédent. C'est un corps insoluble dans l'eau et l'alcool

à froid, très soluble dans la benzine, d'où la ligroïne le précipite; il fond à 109-110° et bout au-dessus de 300° sans décomposition.

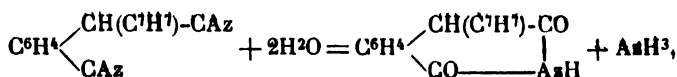
Benzylhomo-orthophthalamide $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}(C^7H^7)COAzH^2 \\ \text{COAzH}^2 \end{matrix}$. — Ce corps s'obtient en dissolvant 2 grammes du nitrile précédent dans 4-5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et laissant digérer à une douce chaleur.

On précipite par l'eau et, après cristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient de petites paillettes d'éclat soyeux, fondant à 224°, insolubles dans les acides et les alcalis, solubles dans la benzine, l'alcool, le chloroforme.

Maintenu en fusion, ce composé dégage de l'ammoniaque et paraît se transformer en imide, qu'on ne peut obtenir pure de cette façon.

Benzylhomo-orthophthalimide $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}(C^7H^7)-CO \\ CO-AzH \end{matrix}$. — En faisant digérer le nitrile avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,19 pendant six heures à 100°, on obtient de magnifiques aiguilles, longues d'un pouce, fondant à 176°, et bouillant au-dessus de 300° sans décomposition. Elles sont insolubles dans les acides, l'éther, le chloroforme, l'acétone, la ligroïne, solubles dans l'acide acétique, la benzine et l'alcool.

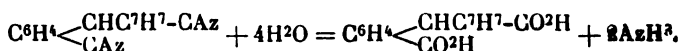
Elles se dissolvent dans les alcalis, et cette solution laisse précipiter, par une nouvelle addition d'alcali, le sel correspondant de l'imide. La réaction a lieu suivant l'équation



et le rendement est théorique.

Acide benzylhomo-orthophthallique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}(C^7H^7).CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$. —

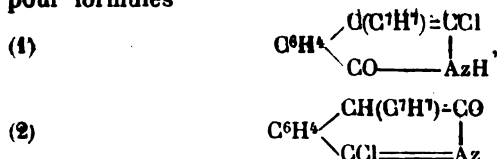
On l'obtient en chauffant le nitrile (5 gr.) avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant à 200-220° pendant quatre à cinq heures. Il se présente sous forme de petits prismes fondant à 154°, bouillant au-dessus de 300°, solubles dans l'alcool et la benzine, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Les solutions dégagent une agréable odeur de géranium. Voici l'équation d'après laquelle il se forme :



Benzylchloroxyquinoléine. — Pour arriver à ce composé, on chauffe cinq à six heures, à 200°, en tubescellé, 5 grammes de l'imide

avec 15 centimètres cubes d'oxychlorure de phosphore. Le liquide brun obtenu est débarrassé de l'excès d'oxychlorure par évaporation ; il reste une masse brune résineuse qui se solidifie lentement à froid ; on la broie dans l'eau chaude, puis on la fait bouillir avec une lessive alcaline faible. Une faible partie de la matière se dissout ; le résidu est jaune et friable ; on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'acide acétique et l'on obtient des aiguilles fondant à 195° et se sublimant sans décomposition. En précipitant par HCl la lessive alcaline, on obtient un précipité cristallin fondant à 234° .

Ces deux corps ont la même composition et ont probablement pour formules



L'auteur a essayé en vain de produire des composés non oxygénés en substituant à l'oxychlorure un mélange de ce dernier avec le pentachlorure ; les essais tentés pour réduire à 200° ces corps par le phosphore et l'acide iodhydrique ont également échoué.

ÉT. BR.

Hydrocarbures qui accompagnent le ditérébenthyle dans les huiles de résine ; A. RENARD (C. R., 1888, t. 106, p. 1088). — Quand on a retiré des huiles de résine le ditérébenthyle par l'acide sulfurique (*Bull.*, t. 49, p. 801), il reste un mélange de ditérébenthyle polymérisé et d'autres hydrocarbures. Par distillation, on laisse comme résidu les polymères, et on obtient deux hydrocarbures bouillant de 330 à 350° . Le moins volatil est du ditérébenthylène $\text{C}^{20}\text{H}^{32}$, identique à celui que donne la décomposition par la chaleur du dibromure de ditérébenthyle. L'autre carbure, purifié par un traitement à l'acide sulfurique ou à l'acide azotique fumants, se présente sous forme d'une huile incolore, bouillant de 330 à 335° . $D_{12} = 0,9362$. Son pouvoir rotatoire est de -2° (10^{cm}). Les acides sulfurique ou nitrique, le brome sont sans action sur lui.

On peut le considérer comme du *didécène* $\text{C}^{20}\text{H}^{36}$.

On doit conclure de ces recherches que les huiles de résine, qui représentent les 9 dixièmes des produits de la distillation de la colophane, sont constituées pour 8 dixièmes de ditérébenthyle, 1 dixième de ditérébenthylène et 1 dixième de didécène. P. A.

Sur les produits de substitution de la benzoïne et de quelques composés analogues au cyanure de benzyle et à la désoxybenzoïne; V. PÄPCKE (D. ch. G., t. 21, p. 1331). — I. Les cyanures de tolyle se préparent en traitant les trois xylènes par le brome et chauffant les composés obtenus avec la quantité théorique de cyanure de potassium. Ces cyanures renferment 1 atome d'hydrogène remplaçable d'abord par le sodium, puis par le benzyle. L'expérience se fait en dissolvant 1 atome de sodium dans dix fois son poids d'alcool absolu et ajoutant 1 molécule de cyanure de tolyle. Le liquide se colore légèrement; on le chauffe pendant quelque temps, et l'on introduit par très petites portions 1 molécule et demie de chlorure de benzyle. La solution ne devient neutre qu'après un repos de plusieurs heures. On la traite alors par l'eau, puis par l'éther que l'on évapore; le résidu est fractionné.

On obtient ainsi le cyanure de m.-tolyle benzylé $C^6H^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH. GAz} \\ | \\ \text{CH}^2C^6H^5 \end{array}$,

huile bouillant à 350-360°, et qui s'est solidifiée spontanément au bout de six mois.

Les cristaux obtenus, purifiés par cristallisation dans l'alcool, fondent à 53°.

Le cyanure d'o.-tolyle benzylé n'a pas encore été solidifié; il bout à 340-350° en se décomposant légèrement.

Le cyanure de p.-tolyle benzylé fond à 79°; il forme des aiguilles insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool bouillant.

Ces cyanures, traités par les alcalis, se transforment en acides toluylacétiques benzylés $C^6H^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH. CO}^2H \\ | \\ \text{CH}^2C^6H^5 \end{array}$; le composé méta fond

à 79-80°; le composé ortho, à 95°,5; l'acide para, à 105°. Ces trois acides se dissolvent aisément dans l'alcool et les alcalis; le sel ammoniacal précipite le nitrate d'argent.

II. La benzoïne $C^6H^5CHOHCOC^6H^5$ semblerait, *a priori*, devoir donner le composé $C^6H^5CNa.OHCOC^6H^5$; mais il n'en est rien, et l'on obtient seulement, par l'action de l'éthylate de sodium sur la benzoïne, une masse épaisse colorée en bleu. Si on la traite à chaud par le bromure d'isobutyle, on ne retrouve d'abord, par l'action de l'eau, que de la benzoïne; mais si l'action de la chaleur a été prolongée plus longtemps, la benzoïne est transformée presque intégralement en dibenzyle.

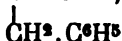
En chauffant en tube scellé, à 150°, un mélange de 10 grammes de benzoïne, 2^r,5 de sodium dissous dans 20 grammes d'alcool et 20 grammes de bromure d'isobutyle, on obtient une masse cristalline baignée d'une huile épaisse très soluble dans l'éther. Les cristaux sont de la benzoïne inaltérée; l'huile bout à 240-245°, sous 110 millimètres de pression; elle est formée essentiellement par l'éther isobutyrique de la benzoïne; l'action du sodium sur ce dernier composé a donc pour résultat de donner le corps $C^6H^5CHONaCOC^6H^5$.

III. Les acétones renfermant $R.COCH^3C^6H^5$ ont, comme la dés-oxybenzoïne, 1 atome d'hydrogène remplaçable par le sodium, puis par le benzyle.

Ces acétones se préparent en faisant réagir le chlorure de phénylacétyle sur les hydrocarbures, tels que le diphenyle, le fluorène et l'acénaphène. L'action du chlorure acide sur la naphthaline ne donne pas de résultats convenables.

Le diphenylbenzylecarbonyl $C^6H^5.C^6H^4.COCH^3C^6H^5$ distille au-dessus de 360°; après cristallisation dans l'acide acétique, il fond à 150°.

Traité par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle, il se transforme en $C^6H^5.C^6H^4CO.CH.C^6H^5$, fusible à 158°.



Le fluorylbenzylecarbonyl $C^6H^5COCH^3C^6H^5$ fond à 158°; le dérivé benzylé, à 149-150°.

L'acénaphtylbenzylecarbonyl cristallise en belles lames fusibles à 114°; son dérivé benzylé fond à 104°.

CH. C.

Nouvelle synthèse du tétraphényléthylène; J.-H. ZIEGLER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 779). — L'auteur a réalisé une nouvelle synthèse du tétraphényléthylène en faisant agir le soufre sur le diphenylméthane. On chauffe au bain d'huile, à 240-250°, 20 grammes de diphenylméthane avec 8 grammes de soufre; il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Lorsque le dégagement s'est ralenti, on maintient la température pendant quelques heures à 170°; après dix heures, on chauffe encore pendant une heure à 290°. La masse refroidie est broyée avec 50 centimètres cubes d'éther, qui lui enlève du diphenylméthane non altéré et des résines; les cristaux qui restent sont encore lavés à l'éther. Il reste 15 grammes d'une poudre cristalline grise, qui fond à 216°; on la purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone, dans lequel elle est très soluble à chaud, et dans la benzine. On obtient ainsi des aiguilles

fusibles à 221°, peu solubles dans l'éther, très solubles à chaud dans la benzine et le sulfure de carbone, répondant à la formule $C_{26}H_{20}$.

L'auteur décrira plus tard les dérivés nitrés et amidés de ce corps.

A. FB.

Action du sulfure d'ammonium sur quelques corps aromatiques dinitrés; E. HEIM (D. ch. G., t. 31, p. 2301). — L'auteur a déjà décrit, il y a quelque temps (*Bull.*, t. 49, p. 1002), l'action de la bromodinitrobenzine, fusible à 72°, sur la β -naphtylamine, et montré que l'*orthoparadinitrophényl- β -naphtylamine* qui prend naissance, réduit par le sulfure d'ammonium, voit celui de ses groupes nitrés qui est dans la position ortho transformé en un groupe imide. La même opération, répétée sur l' α -naphtylamine, a donné les mêmes résultats.

Dinitrophényl- α -naphtylamine. — On chauffe 1 molécule de bromodinitrobenzine avec 1 molécule d' α -naphtylamine en solution alcoolique. Le mélange est chauffé en vase clos, à la température de 120°. On obtient le même résultat en chauffant au réfrigérant ascendant, pendant trois heures, 1 molécule de bromodinitrobenzine et 2 molécules d' α -naphtylamine en solution alcoolique. Au bout de peu de temps, il commence à se déposer des cristaux orangés. Après refroidissement, on les décante, on les lave à l'eau pour enlever le bromhydrate qui s'est formé, et on les fait cristalliser dans l'alcool, où ils forment de belles aiguilles orangées qui fondent à 190°, 5.

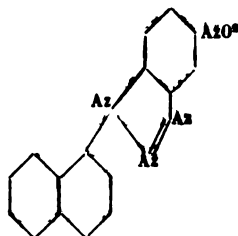
L'*orthoparadinitrophényl- α -naphtylamine* est insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine, le toluène, l'acétone et le chloroforme; l'alcool et l'acide acétique la dissolvent à chaud, mais très peu à froid.

Nitro-amidophényl- α -naphtylamine. — 5 grammes de dinitrophényl- α -naphtylamine, finement pulvérisée, sont mis en contact dans un ballon avec 750 centimètres cubes d'alcool et 75 centimètres cubes de sulfure jaune d'ammonium. On abandonne le contenu du ballon pendant deux jours à la température ordinaire, en agitant fréquemment; puis on chauffe deux heures au bain-marie à une douce chaleur, et finalement on fait bouillir le mélange. Quand la liqueur, d'abord brune, est devenue claire par suite du dépôt du soufre, on filtre et on distille la liqueur filtrée au cinquième de son volume. Le composé nitro-amidé se dépose à l'état cristallin. On le lave à l'eau et au sulfure de carbone, et finalement on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'acide acétique con-

centré. On obtient des aiguilles d'un jaune foncé fusibles à 145-147°. Le rendement est de 60 0/0.

Ce corps se dissout avec peine dans l'eau chaude, très facilement dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme, la benzine et le toluène chauds. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration vert foncé ; l'addition d'eau précipite de cette solution des flocons rouges. L'action de l'acide nitreux montre que le groupe AzH^2 engendré par l'action du sulfure d'ammonium est en position ortho par rapport au groupe imide.

Nitro-azo-imidophényl- α -naphthylamine



Deux grammes de nitro-amidophényl- α -naphthylamine sont dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool, acidifiés avec de l'acide chlorhydrique et additionnés de 10 centimètres cubes d'une solution à 25 0/0 de nitrite d'éthyle dans l'alcool. Presque aussitôt, il commence à se former un lourd précipité cristallin ; on fait ensuite chauffer le mélange pendant un quart d'heure au bain-marie. On obtient des cristaux bruns qui fondent à 182°.

Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, soluble dans l'acétone, le chloroforme, assez soluble dans la benzine, le toluène et l'acide acétique chaud.

L'acide sulfurique le dissout en se colorant en vert foncé ; l'eau précipite la substance inaltérée.

Nitro-orthophénylènediamine. — Cinq grammes de dinitraniline, fondant à 175° et préparée par l'action de l'ammoniaque sur la bromodinitrobenzine, sont finement pulvérisés et mis en contact dans un ballon avec 250 centimètres cubes d'alcool et 50 centimètres cubes de sulfure d'ammonium commercial. Au bout de quelques jours, toute la dinitraniline s'est dissoute, et il s'est précipité des aiguilles d'un jaune foncé. On chauffe alors quelque temps le mélange au bain-marie, on filtre et on réduit par distillation au quart du volume primitif. Par refroidissement il se sépare une masse cristalline rouge foncé qu'on lave avec le sulfure de carbone et qu'on fait cristalliser dans le toluène bouillant. On ob-

tient ainsi des aiguilles rouge foncé fondant à 198°. Ce corps est aisément sublimable.

Nitrophénophénanthrazine. — On dissout 1 gramme de nitro-phénylènediamine dans 100 centimètres cubes d'acide acétique, et on y ajoute une solution bouillante de 1^{re},4 de phénanthrène-quinone dans 150 centimètres cubes d'acide acétique. Le mélange reste limpide pendant quelques secondes ; mais tout à coup il se forme une bouillie de cristaux jaune-citron. On filtre et l'on obtient ainsi environ 2 grammes de produit pur.

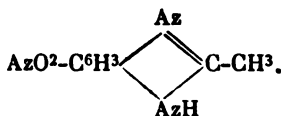
La nitrophénophénanthrazine fond à 251° ; elle est sublimable à une température plus élevée. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, facilement soluble, au contraire, dans la benzine et le toluène bouillants.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge pourpre ; l'eau précipite la solution d'abord en jaune orangé, qui vire au jaune clair par un excès d'eau.

La réduction par le sulfure d'ammonium transforme ce corps en l'eurodine correspondante.

Amidophénophénanthrazine. — Cette eurodine s'obtient dans la réduction du dérivé nitré que nous venons d'étudier par un excès de sulfure d'ammonium. Cette substance, déjà décrite par Witt comme fondant à 279°, n'a pu être obtenue à l'état fondu par l'auteur, car elle se sublime auparavant.

Nitro-éthénylorthophénylènediamine. — On chauffe sous pression à 190°, pendant quatre heures, un mélange de 1 gramme de nitro-orthophénylènediamine et de 8 grammes d'anhydride acétique. Après le refroidissement, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique étendu, puis on chauffe à l'ébullition et on filtre. La liqueur filtrée est décomposée par l'ammoniaque. On obtient le précipité à l'état cristallisé par des cristallisations dans l'eau bouillante. Ce composé forme des aiguilles jaunes fusibles à 216°.



Ce corps, d'après la nomenclature indiquée par M. Hantzsch à propos de ses découvertes sur le thiazol, prendra le nom de *mésométhylnitrobenzimidazol*.

Cette substance est très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool, la benzine, le toluène et le chloroforme, assez soluble dans l'éther.

Nitro-amidodiméthylaniline. — On dissout 10 grammes de dinitrodiméthylaniline dans 300 centimètres cubes d'alcool, et l'on y ajoute 100 centimètres cubes de sulfure jaune d'ammonium. Par le traitement déjà exposé, on obtient des aiguilles orangées fondant à 63°. Ce corps est peu soluble dans l'eau chaude, encore moins dans l'eau froide ; il se dissout aisément dans la benzine, le toluène, l'acétone et le chloroforme.

Paranitrodiméthylaniline. — 2 grammes de nitro-amidodiméthylaniline sont dissous dans une solution alcoolique à 25 0/0 de nitrite d'éthyle, et le mélange est décomposé par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 0/0. Le mélange s'échauffe, il se dégage de l'azote et il se développe une odeur d'aldéhyde. Par refroidissement, le produit de la réaction se sépare sous forme d'aiguilles jaunes, qui fondent à 162°.

L. BV.

Sur les spectres d'absorption des éthers des oxy-anthraquinones ; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2527). — L'auteur signale les résultats des observations de M. F.-W. Schmidt sur les spectres des éthers des oxyanthraquinones ; on remarque la généralité de ce fait signalé par M. de Kostanecki et par l'auteur, savoir : que l'éthérification a pour effet de déplacer légèrement vers le rouge l'ensemble des bandes, sans modifier beaucoup leur distance mutuelle, ainsi que le fait voir le tableau suivant, où les longueurs d'onde sont exprimées en millièmes de millimètre. Les matières colorantes étaient dissoutes dans l'acide sulfurique concentré froid.

- { Alizarine, 605-493.
- { Alizarate mono-éthylique, 598-487.
- { Acide anthraflavique, 495-463.
- { Anthraflavate diméthylique, 501-473-437 très faible.
- { Anthraflavate diéthylique, 504-477-439 très faible.
- { Quinizarine, 551-509-483 faible.
- { Quinizarate mono-éthylique, 564-520-484 faible.
- { Quinizarate diéthylique, 577-535-494 faible.
- { Acide iso-anthraflavique, 540-494 peu nette.
- { Iso-anthraflavate diéthylique, 505-492 peu nette.
- { Flavopurpurine, 533-495.
- { Flavopurpurate diéthylique, 542-501.
- { Anthragallol, 525-492.
- { Anthragallates mono- et diéthylique, environ 515 peu nette.
- { Acide rufigallique, 576-532.
- { Rufigallate triéthylique, 579-545.

L. B.

Sur les acides oxycamphoroniques; J. KACHLER et F. V. SPITZER (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 708).—L'acide camphoronique, traité par le brome à 160°, puis par l'eau, donne naissance à deux acides oxycamphoroniques isomères. Pour les séparer, on ajoute à la solution aqueuse du produit brut de l'eau de baryte, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction nettement alcaline. Il se dépose de l' α -camphoronate de baryum bibasique, tandis que son isomère reste surtout en solution. Le précipité, lavé à l'eau froide, est décomposé par l'acide sulfurique étendu. La solution de l'acide à l'état de sirop épais est concentrée et abandonnée dans le vide sec des cristaux d'acide α -oxycamphoronique. On les purifie par de nouvelles cristallisations.

Le β -oxycamphoronate de baryum, séparé par filtration, est chauffé pour chasser l'excès d'ammoniaque et décomposé par l'acide sulfurique étendu. On concentre la solution au bain-marie et l'acide β , beaucoup moins soluble que son isomère, cristallise par refroidissement.

Acide α -oxycamphoronique. — Il se présente sous forme de tables ou de prismes incolores bien développés. Il correspond à la formule $C^9H^{14}O^7$. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther. Chauffé vers 100°, il fond en perdant de l'eau, puis redevient solide pour fondre à 209°. Il se forme ainsi l'anhydride $C^9H^{12}O^6$ qui, chauffé lui-même longtemps à une température supérieure, distille vers 300° en donnant le second anhydride $C^9H^{10}O^5$ fusible à 135-137°, soluble dans l'alcool.

Cet anhydride se forme encore lorsque l'on chauffe au réfrigérant à reflux l'acide α -oxycamphoronique avec du chlorure d'acétyle.

L'acide α -oxycamphoronique se comporte comme un acide bibasique. Les auteurs ont préparé un grand nombre de ses sels. Ils sont en général solubles et, de même que l'acide, perdent facilement, outre leur eau de cristallisation, une molécule d'eau pour donner les sels correspondants au premier anhydride.

L'acide α -oxycamphoronique en solution dans parties égales d'alcool et d'éther, traité par un courant de gaz chlorhydrique, donne un éther $C^{11}H^{11}(C^2H^5)O^6$ insoluble dans l'eau froide et fusible à 155°. Cet éther fixe l'ammoniaque gazeuse en donnant une combinaison $C^{11}H^{13}AzO^6$ fusible à 168°, soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool. Les acides la dédoublent en éther et sel ammoniacal.

Acide β -oxycamphoronique. — Il a pour formule $C^9H^{14}O^7$ et ne

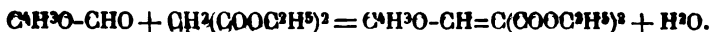
perd pas d'eau dans le vide sec, mais, maintenu longtemps à 100°, il perd de l'eau en donnant l'anhydride $C^6H^{12}O^6$ fusible à 247°.

Contrairement à son isomère, il donne, en outre, des sels tribasiques; ceux de Ba et Pb sont insolubles dans l'eau et anhydres; les autres sels perdent aussi facilement de l'eau pour donner des dérivés de l'anhydride.

De même qu'avec l'acide α , on a l'éther correspondant à l'anhydride. Il fond à 158°,5 et donne une combinaison ammoniacale fusible à 165° en se décomposant.

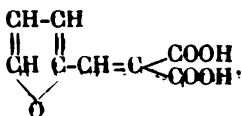
G. P.

Sur l'acide furfuremalonique; W. MARCHWALD
(D. ch. G., t. 21, p. 1080). — *Furfuromalonate diéthylique* $C^4H^3O.CH=C(COOC^2H^5)^2$. — Lorsqu'on maintient en ébullition, pendant une journée, un mélange de furfurol et de malonate d'éthyle, dans le rapport de leurs poids moléculaires, avec une fois et demie la quantité d'anhydride acétique théoriquement nécessaire, il y a condensation suivant l'équation :



On verse le produit de la réaction dans l'eau, on neutralise par le carbonate de sodium; on dissout dans l'éther l'huile épaisse qui s'est séparée, on sèche la solution sur le chlorure de calcium et on distille. L'huile passe à 203° en se décomposant très légèrement. Elle est jaunâtre, épaisse, douée d'une odeur éthérée, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions avec les dissolvants usuels. Elle devient épaisse, sans se solidifier, lorsqu'on la refroidit fortement.

Acide furfuremalonique



L'éther précédent, saponifié par la potasse alcoolique, fournit le furfuremalonate de potassium. On acidifie la solution alcoolique et on l'épuise par l'éther. L'acide qui se dépose de la solution éthérée, purifié par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique, se présente sous la forme de prismes très solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool chaud et l'acide acétique, insolubles dans la benzine et le chloroforme, fusibles à 187°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, cet acide se décompose en acide carbonique et acide furfurylique :



Ses sels sont, pour la plupart, très solubles, sauf le sel d'argent, précipité blanc, caillébotté.

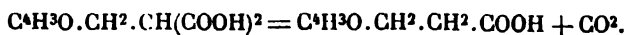
Furfuromalonate monoéthylque $C^4H^3O.CH=C \begin{matrix} \text{COOC}^2H^5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$. —

Ce corps se produit toujours et seul, lorsqu'on chauffe doucement et pendant peu de temps l'éther diéthylique avec un excès de potasse alcoolique. Lorsque la liqueur ne se trouble plus par addition d'eau, on étend d'une grande quantité d'eau, on acidifie et on épuise par l'éther. On obtient une huile, qui se solidifie bientôt. Purifié par dissolution dans la benzine chaude et par décoloration au noir animal, cet éther cristallise en grands prismes transparents, jaunâtres, fusibles à $102^\circ, 5$, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, assez solubles dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans la ligroïne. Par la distillation, il se décompose en acide carbonique et furfuracrylate d'éthyle. Les sels alcalins sont solubles, les autres le sont très peu; le sel d'argent cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles blanches.

Furfuromalonylamide $C^4H^3O.CH=C \begin{matrix} \text{COOAzH}^2 \\ \text{COOAzH}^2 \end{matrix}$. — Lorsqu'on

abandonne pendant quelques jours, en agitant fréquemment, le furfuromalonate diéthylique avec de l'ammoniaque concentrée, il se forme une masse cristalline qui, dissoute dans l'alcool chaud, fournit des aiguilles blanches qui fondent à 180° en se décomposant. Cette amide est soluble dans l'alcool bouillant, l'eau chaude, l'acide acétique, insoluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme. Sa solution aqueuse est douée d'une odeur agréable de fruits. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique; chauffée, la solution fournit de l'ammoniaque et de l'acide furfuromalonique.

Acide furfurylmalonique $C^4H^3O.CH^2.CH(COOH)^2$. — Si l'on réduit l'acide furfuromalonique en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, et qu'on épuise par l'éther la liqueur acidifiée, ce dissolvant enlève un nouvel acide qui cristallise, par évaporation de l'éther, en groupes rayonnés incolores. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, presque insoluble dans la ligroïne, la benzine et le chloroforme. Il fond à 125° . Son odeur rappelle celle de l'acide hydrocinnamique et de l'acide furfuropionique. Il fournit d'ailleurs ce dernier acide lorsqu'on le soumet à la distillation :



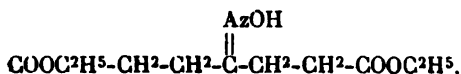
Les sels de l'acide furfurylmalonique sont solubles dans l'eau, pour la plupart. Le sel de l'argent est un précipité caillébotté, insoluble.

A. FB. 

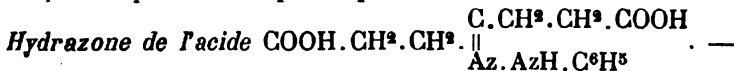
Sur les combinaisons du furfurane (II^e mémoire); **W. MARCKWALD** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1398). — L'auteur a annoncé antérieurement (t. 49, p. 824) qu'en traitant l'acide furfuracrylique en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, il a obtenu l'éther diéthylique d'un acide $C^7H^{10}O^3$ auquel il a attribué la constitution $COOH.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2.COOH$; il signale, dans le présent mémoire, de nouveaux faits relatifs à cette constitution.

L'éther éthylique de cet acide se combine avec la phénylhydrazine en fournissant une hydrazone, qu'on peut sécher sans qu'elle se décompose dans un courant d'acide carbonique sec, et qui répond à la formule $C^{11}H^{18}O^4Az^2H.C^6H^5$.

Oxime de l'éther diéthylique



Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes l'éther en solution alcoolique avec une solution alcoolique d'hydroxylamine, et qu'on ajoute de l'eau, il se précipite une huile qui se solidifie dans l'air sec. Ce corps, très peu soluble dans l'eau et la ligroïne, très soluble dans les dissolvants usuels, cristallise, lorsqu'on ajoute de la ligroïne à sa solution dans la benzine, en fines aiguilles blanches, fusibles à 38°, solubles dans l'acide chlorhydrique et dans les alcalis, mais qui se décomposent par ébullition avec ces réactifs.



Lorsqu'on traite l'acide en solution aqueuse par une solution aqueuse d'acétate de phénylhydrazine, il se précipite une huile qui se prend bientôt en une masse insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, assez soluble dans l'éther, insoluble dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne. Ce corps se dissout dans l'eau bouillante en se décomposant; il se dépose de sa solution alcoolique chaude et concentrée en petits cristaux jaunes, fusibles à 114°, 5; il est soluble dans les alcalis; les acides le reprécipitent en le décomposant.

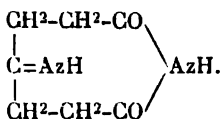
Réduction de l'acide. — On fait digérer l'acide pendant quelques heures, à 200-202°, avec un excès d'acide iodhydrique et la quantité théoriquement nécessaire de phosphore rouge. On filtre, on décolore la liqueur par le bisulfite de sodium et on l'épuise au moyen de l'éther; par l'évaporation de ce dissolvant, on obtient des aiguilles blanches, fusibles à 103°, se sublimant sans décom-

position, fournissant un sel de calcium qui se dépose en flocons de sa solution saturée à froid, lorsqu'on la fait bouillir. L'acide obtenu présente, en un mot, toutes les propriétés de l'acide *pimélique normal* $\text{COOH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COOH}=\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$. La constitution du nouvel acide et son mode de formation sont donc bien tels qu'on les a indiqués antérieurement (*loc. cit.*); c'est l'acide *propionodicarbonique*.

Ether mono-éthylque $\text{COOC}^2\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COOH}$. — Obtenu comme produit accessoire dans la préparation de l'éther diéthylique, ce corps se prépare en chauffant pendant très peu de temps l'éther diéthylique avec de la potasse alcoolique; en ajoutant de l'eau et un acide minéral, on obtient une huile qui se prend rapidement en masse, mais dont une partie reste en solution dans l'eau, à laquelle on l'enlève au moyen de l'éther. Purifié par dissolution dans la benzine et addition de ligroïne, ce corps se dépose en aiguilles blanches, fusibles à 67-68°, assez solubles dans l'eau, insolubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Son *hydrazone* $\text{COOC}^2\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COOH}$, fusible à 112°, est insoluble dans l'eau et la ligroïne, très soluble dans l'éther, l'alcool chaud, la benzine et l'acide acétique; elle se dissout dans les alcalis et est reprecipitée de sa solution par les acides minéraux étendus. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps à 100°.

Imide imidopimélique normale symétrique



Lorsqu'on chauffe à 100 ou 150° l'éther diéthylique avec un excès d'ammoniaque alcoolique, on obtient de longues aiguilles blanches, qu'on purifie en les lavant à l'alcool et à l'éther, et que l'eau chaude seule dissout. Cette imide fond à 292°; elle se sublime sans décomposition à 250-260°: elle se décompose au-dessus de son point de fusion. Elle se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique; mais, en s'évaporant, la solution laisse déposer l'imide et non son chlorhydrate. L'acide chlorhydrique ou la potasse la décomposent à l'ébullition en ammoniaque et acide propionodicarbonique.

Furfuracrylate d'éthyle $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOC}^2\text{H}^5$. — Lorsque, dans la réaction qui fournit le propionodicarbonate d'éthyle, on

remplace le gaz chlorhydrique par l'acide sulfurique, on obtient cet éther. C'est une huile presque incolore, bouillant à 228-230°, sans se décomposer; elle est plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et l'éther.

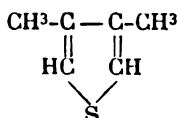
A. FB.

Sur le thiophène; R. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2141). — Le thiophène présente une densité de vapeur normale entre les températures de 100 et de 340°.

Sa température critique est 317°,3 et sa pression critique 47,7 atmosphères. Ces chiffres doivent être substitués à ceux indiqués par R. Schiff (*Bull.*, t. 15, p. 905).

AD. F.

Sur le ββ-thioxène et sur le tétraméthyl-thiophène; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1835). — Le ββ-thioxène



prend naissance par la distillation sèche d'un mélange de trisulfure de phosphore (2 p.) et de diméthylsuccinate de sodium symétrique (1 p.). L'acide diméthylsuccinique lui-même s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther αβ-diméthyl-éthényl-tricarbonique de Bischoff et Rach.

Le ββ-thioxène est une huile incolore, réfringente, bouillant à 144-146° sous 762 millimètres de pression. Sa densité est de 1,0078 à la température de 28°. Il donne avec l'isatine et l'acide sulfurique une coloration vert émeraude, et avec la phénanthrène-quinone (réaction de Laubenheimer) une coloration violacée. Il fournit par oxydation un acide fusible à 139°.

Le tétraméthylthiophène $\text{C}_4\text{S}(\text{CH}_3)_4$ prend naissance par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de triméthylthiophène iodé. Ce dernier composé s'obtient lui-même par la méthode générale qui consiste à traiter le carbure par un mélange d'iode et d'oxyde jaune de mercure: c'est une huile jaune, non distillable.

Le tétraméthylthiophène bout à 182-184° (non corr.). Sa densité à 21° est de 0,9442.

AD. F.

Sur l'oxazol et ses dérivés; M. LEWY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2192). — L'auteur a déjà publié que la chloracétone réagit sur les amides (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2580). Les combinaisons

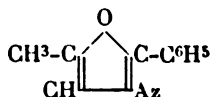
qui se forment et sur la nature desquelles il s'était mépris ont été reconnues par M. Hantzsch comme faisant partie des dérivés de l'oxazol.

Chloracéto et acétamide. — On chauffe une partie de chloracétone et deux parties d'acétamide au réfrigérant ascendant ; il se forme un précipité de chlorure d'ammonium, et le liquide se colore en brun. Après une heure et demie de chauffe, le liquide est séparé du chlorhydrate d'ammoniaque et fractionné. Il bout de 90 à 180° sans indiquer de point fixe.

La première fraction, jusqu'à 130°, contient la chloracétone inaltérée. La fraction supérieure n'a pu être purifiée.

Chloracétone et formamide. — Quand on chauffe la chloracétone et la formamide en proportions moléculaires à 170° pendant deux heures, il se forme du chlorure d'ammonium et une masse résineuse noire dont on n'a rien pu tirer par la purification.

Mésophénylméthylloxazol



Ce corps prend naissance par l'action de la chloracétone sur la benzamide. Les deux substances sont chauffées ensemble à feu nu et on maintient à une douce ébullition pendant deux heures ; il se sépare une grande quantité de chlorure d'ammonium.

La masse, devenue par le refroidissement noire et épaisse, est distillée dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile jaune, plus lourde que l'eau, qui contient un peu de benzamide. Il reste dans le ballon un résidu noir et visqueux. L'huile est ensuite extraite par l'éther et soumise au fractionnement. On obtient finalement une portion bouillant à 238-241°, qui est le phénylméthylloxazol.

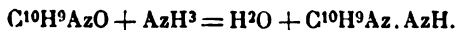
C'est une huile incolore, devenant jaune à la lumière, qui ne cristallise pas à — 16° et possède une réaction faiblement alcaline. Les acides dissolvent le phénylméthylloxazol, mais l'addition de beaucoup d'eau dissocie le sel.

Chloroplatinate $(C^{10}H^9AzO.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$. Fines aiguilles jaunes fondant à 170°.

Mésométhylphénylglyoxaline ou phénylglyoxaléthylène



Ce corps est obtenu comme les corps pyridoniques, en partant des corps pyroniques. La réaction se fait d'après l'équation suivante :



L'opération se fait en tube scellé, à 240-220°, en vase clos; l'oxazol est additionné d'un fort excès d'ammoniaque aqueuse : on obtient de meilleurs rendements en employant l'ammoniaque en solution alcoolique.

Le contenu des tubes est évaporé au bain-marie; il reste un sirop d'un jaune rouge : on l'additionne d'éther froid, il se forme alors des flocons blancs, et une partie de la matière reste dissoute. On sépare les flocons et on les lave à l'éther; on les transforme ensuite en chlorhydrate, qu'on fait cristalliser dans l'eau plusieurs fois et qu'on décompose par une lessive de soude.

La *méthylphénylgyoxaline* forme de longues aiguilles blanches fondant à 158-159°, volatiles avec la vapeur d'eau et donnant des sels non dissociables par l'eau.

Son chlorhydrate fond à 242° en se décomposant.

Le chloroplatinate constitue des prismes jaunes qui fondent à 210-212° en se décomposant.

L. BV.

Sur la phénylpipéridine tertiaire; E. LELLMANN et W. GELLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2279).— Tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure de phényle ne sont pas altérés par l'ammoniaque et ses homologues, la pipéridine donne assez facilement la phénylpipéridine tertiaire.



On chauffe en tubes scellés la pipéridine et le bromure de phényle dans les proportions de 1 à 3 molécules : le mélange est porté pendant vingt-quatre heures à la température de 250-260°. Par refroidissement, il se dépose du bromhydrate de pipéridine. A l'ouverture du tube, il y a un dégagement abondant d'ammoniaque et d'autres gaz qui semblent être des hydrocarbures. On filtre le contenu des tubes pour se débarrasser du bromhydrate de pipéridine et on soumet la liqueur filtrée à la distillation. Il passe de 190 à 260° de la phénylpipéridine qui, à une seconde distillation, passe de 240 à 267°. Pour la purifier complètement, on la transforme en chloroplatinate que l'on fait cristalliser. Ce dernier contient 2H²O; sa décomposition donne naissance à une base qui bout à 248-250°. C'est un liquide plus lourd que l'eau, doué de propriétés basiques énergiques.

L. BV.

Sur quelques dérivés de la phénylpipéridine tertiaire; E. LEBMANN et W. GELLER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2281). — *Orthonitrophénylpipéridine*. — On chauffe 20 grammes d'orthonitrobromobenzine et 26 grammes de pipéridine au réfrigérant ascendant pendant une heure et demie au bain-marie; il se forme une notable quantité de bromhydrate de pipéridine. Le produit est lavé à l'eau pour enlever le sel formé et dissous dans l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque précipite une base qui cristallise dans un mélange réfrigérant. Elle forme de gros prismes d'un rouge de rubis fondant à 81°.

Le chlorhydrate est obtenu en gros cristaux jaunes. Le sel n'est stable qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; l'eau le fait rougir, puis le décompose. Le chloroplatinate est anhydre.

Paranitrophénylpipéridine. — On se sert de parachloronitrobenezine et l'on opère comme précédemment. La base cristallise en grosses lames jaunes qui fondent à 105°,5. Le rendement est presque quantitatif.

Le chlorhydrate jouit des mêmes propriétés que son isomère, ainsi que le chloroplatinate.

Orthoparadinitrophénylpipéridine. — On se sert de la dinitrochlorobenzine correspondante; la base obtenue fond à 92°.

Para-chloro-orthonitrophénylpipéridine. — La nitroparadichlorobenzine réagit à 50° sur la pipéridine et donne une base fondant à 51°.

Chloronitro-amidophénylpipéridine. — On l'obtient par réduction de la dinitrophénylpipéridine; elle fond à 111°,5.

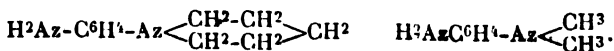
Para-amidophénylpipéridine. — On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique la paranitrophénylpipéridine. Le chlorhydrate de cette base est en gros cristaux d'une grande beauté, qui ont pour formule



La base libre fond à 40°. Chauffée par l'anhydride acétique, elle s'y combine avec vivacité et donne une acétanilide qui fond à 151°.

L. BV.

Formation de matières colorantes à l'aide de la paramidophénylpipéridine; E. LEBMANN et W. GELLER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2287). — Comme constitution, la paramidophénylpipéridine est très analogue à la diméthylparaphénylènediamine dissymétrique :



Quand on oxyde par le bichromate de potassium un mélange de ce corps et d'une amine aromatique primaire, secondaire ou tertiaire, il se forme des *indamines* dont les tons varient du bleu au vert. A la fin de l'oxydation, la matière colorante est précipitée par le chlorure de zinc.

Si l'on fait cette oxydation en présence de métadiamines, il se forme des corps colorés en un bleu intense, que le chlorure de zinc précipite sous forme d'une poudre brune. Il se produit en même temps une liqueur brune, qui teint la soie en bleu et vire au bleu par addition de soude. Comme les dérivés du bleu de toluylène, ces couleurs ne sont pas altérées par les acides étendus et chauds.

Si l'on oxyde un mélange d'une solution alcaline de phénol et de paramidophénylpipéridine au moyen du ferricyanure de potassium, il se précipite un indophénol bleu; le naphтол donne, dans les mêmes conditions, une matière colorante violette.

On peut aussi obtenir une safranine en oxydant un mélange d'une solution acétique d'amidophénylpipéridine et de 2 molécules de chlorhydrate d'aniline. Enfin, l'on transformera cette base en un dérivé du bleu de méthylène en oxydant par le chlorure ferrique le produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorhydrate de para-amidophénylpipéridine.

L. BV.

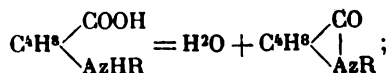
Transformation de la pipéridine en acide δ -amidovalérianique et en oxypipéridine; O. SCHOTTEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2235). — L'auteur a soumis à l'oxydation diverses pipéridines auxquelles il retirait leur caractère basique par l'introduction d'un radical acide à la place de l'hydrogène du groupe imide. On obtient ainsi des dérivés d'un acide qui fut appelé, au moment de sa découverte, acide *homopipéridique*. Ces dérivés, on pouvait les dédoubler en l'acide, dont le radical substituait la pipéridine, et acide homopipéridique; il suffisait pour cela d'une ébullition avec l'acide chlorhydrique.

La constitution de l'acide homopipéridique n'était pas connue; on ne savait pas s'il contenait un groupe imide ou un groupe amidogène; en un mot, si la rupture de la chaîne pipéridique se faisait entre deux atomes de carbone ou au niveau de l'atome d'azote. L'auteur établit que cet acide n'est autre que l'acide δ -amidovalérianique $AzH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$.

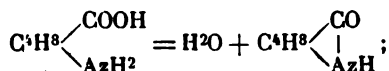
Il apporte les preuves suivantes :

1° Les acides homopipéridiques substitués qui prennent naissance dans l'oxydation des pipéridines Az substituées contiennent

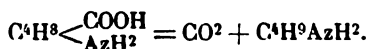
encore un atome d'hydrogène, car ils sont susceptibles de fournir des anhydrides internes (lactames), sous l'influence des déshydratants, de l'anhydride acétique, par exemple,



2° L'acide homopipéridique libre se transforme à la distillation, par départ d'une molécule d'eau, en un anhydride interne qui contient, encore lié à l'azote, un atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un radical acide



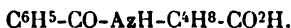
3° L'acide homopipéridique libre, distillé avec de la potasse, se dédouble en acide carbonique et en une amine primaire



Benzoylpipéridine $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CO.AzC}^5\text{H}^{10}$. — La benzoylpipéridine prend naissance en quantité théorique quand on fait couler goutte à goutte du chlorure de benzoyle dans un mélange équimoléculaire de pipéridine et de lessive de soude. Ce composé cristallise très bien en prismes incolores et asymétriques. Leur examen cristallographique a permis de voir qu'ils appartaient au système triclinique.

La benzoylpipéridine fond à 48° et bout, sans se décomposer, à 360°. Pendant la distillation, il se forme une faible odeur de carbylemine. Elle n'est pas volatile avec la vapeur d'eau.

Acide benzoyl-δ-amidovalérianique

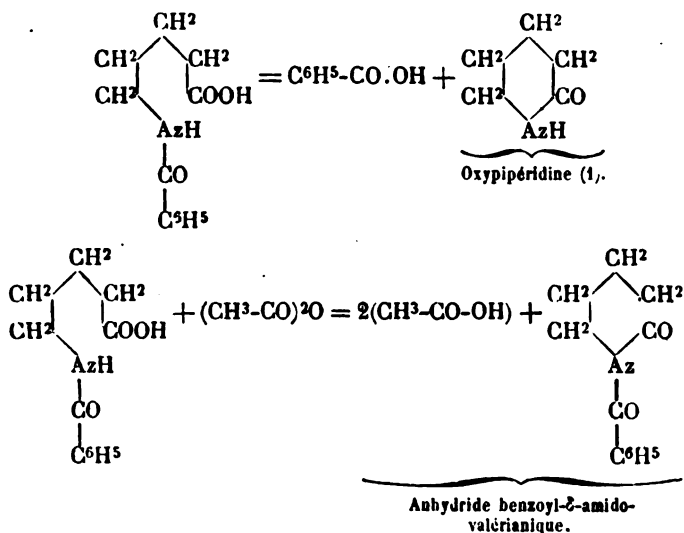


On obtient ce composé par oxydation de la benzoylpipéridine au moyen du permanganate de potassium. On a déjà publié ses propriétés (*Bull.*, t. 45, p. 22) en lui donnant le nom d'*acide benzoylhomopipéridique*. Cet acide peut se préparer par l'action du chlorure de benzoyle sur un mélange d'acide δ-amidovalérianique et d'une lessive de soude. Cette synthèse démontre sa constitution. Son sel de baryum cristallise anhydre. Quand on le chauffe avec l'anhydride acétique, on provoque la formation d'un anhydride interne.

Quand on distille cet acide, il subit un singulier dédoublement. Il passe, vers 260°, un liquide incolore, qui se solidifie partiellement

dans le récipient. Il consiste en acide benzoïque et en l'anhydride interne qui n'est autre que l'oxypipéridine.

Anhydride benzoyl δ-amidovalérianique. — Cet anhydride prend naissance par ébullition de l'acide correspondant avec l'anhydride acétique ; c'est le dérivé benzoylé de l'oxypipéridine qui prend naissance dans la décomposition de l'acide benzoylamidovalérianique que nous venons de décrire.



Acide δ-amidovalérianique normal. — Quand on chauffe l'acide benzoylamidovalérianique avec de l'acide chlorhydrique concentré en vase clos ou en tube scellé, il se dédouble par hydratation en acide benzoïque et en acide amidovalérianique normal. Le chlorhydrate de ce dernier est obtenu en cristaux prismatiques. Pour le séparer de l'acide benzoïque, on filtre et on épuise le liquide par l'éther. La solution aqueuse évaporée abandonne des cristaux du chlorhydrate en question. Pour obtenir l'acide libre, on dissout le chlorhydrate dans l'eau chaude et on ajoute la quantité calculée d'oxyde d'argent récemment préparé. On filtre pour se débarrasser du chlorure d'argent qui prend naissance et on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'argent com-

(1) Nous ferons remarquer que le mot d'oxypipéridine ne peut pas désigner d'une manière exacte le corps $\text{C}^6\text{H}^8\text{AzO}$; l'oxypipéridine contiendrait deux atomes d'hydrogène de plus. D'après les conventions établies jusqu'ici dans la série pyridique, le corps devrait prendre le nom de *tétrahydropseudopyridostyryle*.

biné à l'acide amidé. On fait bouillir la liqueur, on filtre à chaud et on évapore les solutions. Le résidu se solidifie quand on y ajoute un mélange d'alcool et d'éther. Il se forme de petites lamelles qui tombent en déliquescence à l'air humide.

L'acide δ -amidovalérianique se dissout dans l'eau en toutes proportions ; il est peu soluble dans l'alcool étendu et presque insoluble dans l'alcool absolu. Il ne se dissout pas du tout dans l'éther. L'alcool le précipite de ses solutions aqueuses ; l'éther, de ses solutions alcooliques.

Cet acide, homologue du glycocolle, possède un goût non pas sucré, mais astringent. Il fond à 157-158°, en se transformant en son anhydride interne, l'oxypipéridine.

L'acide amidovalérianique forme des sels minéraux bien cristallisés et très solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'acétate de cuivre. Il se distingue ainsi de l'acide α -amidovalérianique que Lipp a préparé en traitant l'aldéhyde butyrique par l'acide cyanhydrique et d'un acide que Baum a préparé par oxydation de la conicine, outre l'acide homoconicique. De plus, l'acide de Lipp et celui de Baum ont une réaction faiblement acide, tandis que l'acide δ -amidovalérianique est neutre.

Quand on fond avec de la potasse l'acide δ -amidovalérianique, il distille de la butylamine normale. L'auteur se propose d'étudier le produit de l'action de l'acide nitreux sur le même acide.

Anhydride δ -amidovalérianique ou oxypipéridine. — L'auteur a déjà publié les deux procédés de préparation de cette substance. Pour le séparer de l'acide benzoïque, on traite par l'eau le produit de l'adistillation de l'acide benzoylamidovalérianique ; on filtre et on épuise par l'éther la solution aqueuse ; enfin, on évapore au bain-marie. L'anhydride reste sous forme d'un sirop incolore ; on le débarrasse par distillation de l'eau qu'il retient. L'oxypipéridine bout d'une manière constante à 256°. Elle se prend à la température ordinaire en une masse incolore de cristaux, qui fondent à 39-40°. Elle est presque sans odeur et possède une saveur légèrement brûlante. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans les acides étendus. Ses solutions aqueuses sont précipitées par les réactifs ordinaires des alcaloïdes, tels que : iodobismuthate de potasse, iodomercurate de potasse, acides phosphomolybdique et phosphotungstique. L'ébullition avec les acides et les essives alcalines étendues la transforme à nouveau en acide amidovalérianique.

Comme on pouvait le prévoir d'après sa constitution, l'oxypipéridine possède un atome d'hydrogène remplaçable par des radi-

caux acides. En effet, les chlorures acides et les anhydrides agissent activement sur elle. Les iodures alcooliques s'y combinent, mais la réaction est beaucoup moins vive qu'elle ne l'est avec la pipéridine.

L'acétyloxypipéridine $C^5H^8OAz(C^2H^3O)$ forme un liquide incolore qui bout sans décomposition à 238° , c'est-à-dire à 18° plus bas que l'oxypipéridine. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'oxypipéridine se conduit comme un véritable alcaloïde. Outre qu'elle est précipitée par les réactifs habituels des alcaloïdes, elle jouit de propriétés vénéneuses très remarquables. C'est un poison de la moelle épinière et un convulsivant énergique. Son action est très analogue à celle de la strychnine; comme force, elle est intermédiaire entre celle de la strychnine et celle de la brucine.

Métanitrobenzoylpipéridine $AzO^2_{(3)}-C^6H^4-CO_{(1)}-AzC^5H^{10}$. —

On prépare la métanitrobenzoylpipéridine de la même façon que la benzoylpipéridine, en remplaçant le chlorure de benzoyle par le chlorure de métanitrobenzoyle. Ce dernier, préparé suivant les données de Claisen et Thompson, bout à $183-184^\circ$ sous une pression de 55 millimètres. La métanitrobenzoylpipéridine, recristallisée dans l'alcool, présente la forme de prismes pyramidés appartenant au système monoclinique.

Elle se dissout dans 2 parties d'alcool chaud et dans 3 d'alcool froid; elle se dissout mal dans l'éther absolu, beaucoup plus facilement dans l'acide acétique. Elle est très soluble dans l'eau chaude, mais assez peu soluble à froid; aussi l'y fait-on cristalliser; elle forme des lamelles jaunes contenant 5 molécules d'eau. Cette eau disparaît facilement dans le vide sec: la substance ainsi desséchée fond à $83-84^\circ$. Elle ne se laisse pas distiller, mais se décompose à la pression ordinaire; mais en la chauffant rapidement on peut la sublimer en partie.

La métanitrobenzoylpipéridine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau la reprécipite inaltérée. L'acide chlorhydrique se conduit de même; à chaud, il se forme un peu d'acide butyrique et d'acide valérianique qui sont mis en liberté. Le brome à l'ébullition donne un peu de pyridine et de bromopyridine; enfin l'oxydation par le permanganate de potassium transforme la combinaison en acide métanitrobenzoyl- δ -amidovalérianique.

La réduction par le sulfure d'ammonium donne naissance à la métamidobenzoylpipéridine, qui cristallise dans l'eau par refroidissement en longs cristaux étoilés fondant à 125° .

Acide métanitrobenzoyl- δ -amidovalérianique. — Pour l'oxydation complète de 30 grammes de nitrobenzoylpipéridine, il faut employer 30 grammes de permanganate de potassium. On filtre ensuite la liqueur alcaline, on se débarrasse de la substance non attaquée par agitation avec l'éther alcoolique. Le liquide aqueux contient l'acide cherché et le rendement est environ de 60 0/0. L'acide benzoylamidovalérianique cristallise dans l'eau sous forme de prismes fondant à 134-135°. Le sel de baryum cristallise dans l'eau en tables hexagonales qui contiennent 2,5 molécules d'eau. Le sel de cadmium, peu soluble, cristallise en tables hexagonales; le sel de zinc, en aiguilles contenant 1,5 molécule d'eau; le sel d'argent est un précipité blanc volumineux.

L'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en acide benzoïque et acide métanitrobenzoïque.

Anhydride. — L'anhydride de cet acide ou la métanitrobenzoyloxypipéridine est obtenu par ébullition de l'acide avec l'anhydride acétique. Il n'est pas soluble dans l'eau et fond à 114°.

Parabromobenzoylpipéridine $C^6H^4Br-CO-AzC^5H^{10}$. — On emploie, pour la préparation de ce corps, le procédé qui a servi à la préparation des autres pipéridides; on se sert de chlorure de parabromobenzoyle qui bout à 174° sous une pression de 102 millimètres et cristallise en longs prismes incolores qui fondent à 42°. L'ammoniaque le transforme en parabromobenzamide qui forme des aiguilles incolores fondant à 190°.

La parabromobenzoylpipéridine cristallise dans l'alcool en grandes tables rectangulaires de symétrie monoclinique. Elle se dissout dans 4 parties d'alcool froid, facilement à chaud; elle est presque insoluble dans l'eau froide et fond à 95° sans se décomposer.

Acide parabromobenzoyl- δ -amidovalérianique. — Cet acide, obtenu par l'oxydation du corps précédent au moyen du permanganate, cristallise par refroidissement dans l'alcool étendu. Il est à peine soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool; il fond à 180-181° sans se décomposer.

Ses sels alcalins sont très solubles; l'anhydride acétique le transforme en anhydride.

Orthobromobenzoylpipéridine. — On oxyde 25 grammes de bromotoluène commercial (mélange d'ortho et de para) par 200 grammes d'acide nitrique; on fait ensuite cristalliser les acides dans l'eau bouillante. La combinaison ortho qui se dépose la première fond à 135-145°; l'acide para reste en solution. 100 grammes de bromotoluène commercial fournissent 25 grammes d'acide ortho et

28 grammes d'acide parabromobenzoïque. Le chlorure de l'acide ortho bout à 158°, sous une pression de 49 millimètres ; il ne cristallise pas. L'orthobromobenzoylpipéridine brute ne se prend pas en masse à — 12° ; elle ne cristallise que quand elle est absolument pure ; alors elle fond à 48°.

Acide orthobromobenzoyl-β-amidovalérianique. — Il fond à 110-111° sans décomposition ; l'anhydride acétique le transforme aussi en anhydride.

Salicylpipéridine. — L'éther salicylique, chauffé avec la pipéridine anhydre, se transforme facilement en salicylpipéridide, qui cristallise quand on verse le mélange dans l'eau.

La salicylpipéridine cristallise en tables légèrement colorées en jaune ayant la symétrie rhombique. Elle est peu soluble dans l'éther ; elle se dissout mal dans l'eau froide et les acides étendus, mais facilement, au contraire, dans les lessives alcalines. Elle fond à 142° et se volatilise sans se décomposer.

La salicylpipéridine, oxydée par le permanganate de potassium, n'est pas transformée en acide amidovalérianique substitué, pas plus que son isomère, la paroxybenzoylpipéridine ; on obtient comme produit final de l'acide carbonique, de l'eau et de l'ammoniaque.

Paroxybenzoylpipéridine. — Elle fond à 210° sans se décomposer.

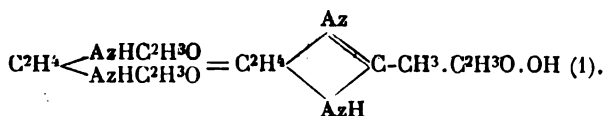
L. BV.

Action de l'urée sur les hydrazines ; A. PINNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2329). — L'auteur a déjà publié que, quand on chauffe la phénylsemicarbazide $C^6H^5-AzH-AzH-CO-AzH^3$, il se dégage de l'ammoniaque avec formation d'une combinaison $C^7H^6Az^3O$ qui fond à 264° ; on ne savait pas encore si cette formule $C^7H^6Az^3O$ ne devait pas être doublée ou triplée. L'auteur a entrepris, en collaboration avec M. Bissinger, la détermination du poids moléculaire de cette substance.

Quand on fait bouillir cette substance, qui est peu soluble ou insoluble dans les dissolvants neutres usuels, avec de l'anhydride acétique, elle se dissout assez rapidement ; après refroidissement, on ajoute un excès d'alcool, il se sépare une huile qui cristallise au bout de quelque temps et qui, cristallisée dans la benzine, fond à 173°. Elle constitue un dérivé monoacétylé de la substance $C^{14}H^{12}Az^4O^2$ et a donc pour formule $C^{14}H^{11}Az^4O^2C^2H^3O$. Ce même dérivé prend naissance par l'action du même anhydride acétique sur la *diphénylurazine* $C^{14}H^{12}Az^4O^2$; mais si l'on ajoute à

L'ébullition avec un alcali produit un dédoublement complet en acétate et éthylène-diamine. La combinaison diacétylée donne un chloroplatinate anhydre; le chloro-aurate est aussi anhydre et constitue de petites aiguilles d'un beau jaune.

Éthylène-éthényldiamine. — Si l'on chauffe le dérivé diacétylé que nous venons de décrire pendant longtemps au-dessus de son point de fusion, il se forme un acétate d'une base éthénylée :



Outre cette nouvelle base, il en reste une certaine quantité de l'ancienne inaltérée. On distille alors la masse dans un courant d'acide chlorhydrique sec, qui entraîne le dérivé acétylé et l'acide acétique; il reste dans le ballon le chlorhydrate de la nouvelle base. La lessive de soude la sépare sous forme d'une huile fortement alcaline, qui, après plusieurs distillations, se prend en cristaux fondant à 88°. Elle bout à 221-224°.

Cette base est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool presque insoluble dans l'éther; sa solution alcoolique l'abandonne à l'état cristallin par addition d'éther. Ses sels sont très stables. Elle donne un chloroplatinate et un chloro-aurate anhydres et très bien cristallisés.

Éthylènebenzényldiamine (mésophényldihydroglyoxaline).—On prépare le dérivé dibenzoylé de l'éthylène-diamine en la traitant par le chlorure de benzoyle. C'est un corps bien cristallisé insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant; son meilleur dissolvant est l'acide acétique chaud. Elle fond à 245°.

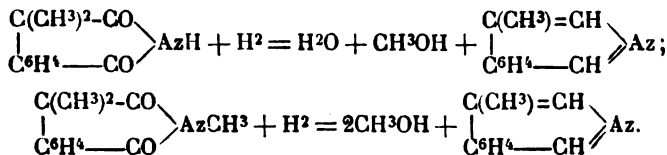
La chaleur agit sur la dibenzoyléthylènediamine comme sur le dérivé diacétylé; on distille ensuite dans un courant d'acide chlorhydrique et l'on obtient le *chlorhydrate d'éthylènebenzényldiamine*. La base libre, recristallisée dans la benzine chaude, forme de beaux prismes à quatre pans, qui fondent à 101°.

On sait que les anhydrobases ne se forment, en partant des diamines aromatiques, que quand ces diamines appartiennent à la série ortho. Il était intéressant de savoir si dans la série grasse les α -diamines seules en donneraient. Les faits contredisent cette assertion.

(1) On voit que la nouvelle base n'est autre que la dihydromésométhylglyoxaline.

base ne se solidifie pas à 75°. Son picrate fond à 194-195°, point intermédiaire entre celui de l'isoquinoléine qui fond à 221-222° et celui de l'éthylisoquinoléine qui fond à 167°.

Son chloroplatinate fond à 253°,5. La formule de la réaction est exprimée par ces deux équations :



L. BV.

Sur l'orthonitroparoxyquinoléine et l'ortho-amidoparoxyquinoléine; J. ALTSCHUL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2254). — L'auteur annonce que la nitroxyquinoléine, qu'il a obtenue par nitration directe de l'acide paroxyquinoléinecarbonique, est identique avec celle que M. Mathéus a préparée par oxydation de la nitroso-oxyquinoléine, et avec celle que M. Skraup a préparée par nitration de la paroxyquinoléine.

De même le produit de réduction de cette base, qui fond à 235°, est identique à celle obtenue par M. Mathéus par dédoublement de l'acide azoparoxyquinoléinephénylsulfonique.

L. BV.

Sur l'acide filicique; G. DACCOMO (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2962). — L'auteur s'est d'abord proposé d'établir la formule brute et les propriétés de cet acide, auquel Luck et Grabowski avaient assigné deux compositions différentes.

C'est un corps en poudre cristalline, sans odeur, légèrement teinté en jaune, fondant à 179-180°; il appartient au système rhombique. Il prend, au-dessus de 100°, une couleur jaune d'or; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool amylique, le toluène, très soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine.

L'analyse lui donne pour formule $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^5$.

Les chlorures d'acétyle et de propionyle n'agissent pas sur lui; le chlorure de benzoyle donne un acide benzoylfilicique $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^6$, en cristaux incolores fondant à 123°.

Les iodures d'éthyle et de propyle, ainsi que le bromure d'éthylène, chauffés avec l'acide filicique dans la potasse alcoolique, donnent les éthers correspondants, formés de cristaux rouges insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, et fondant respectivement à 142, 158 et 165°.

Le brome donne en solution acétique un acide filicique monobromé, en prismes rouges fondant à 122°.

L'aniline et l'acide filicique en solution acétique réagissent à chaud en donnant un acide anilidofilicique $C^{14}H^{15}AzO^4$. $AzHC^6H^5$, en cristaux violet rouge fondant à 140°. La phénylhydrazine en solution étherée donne un acide phénylhydrazinefilicique

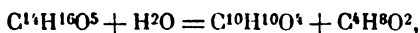


en aiguilles rouges fondant à 198°.

Produits de dédoublement. — Luck avait déjà constaté que, chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide filicique fournit de l'acide butyrique.

On arrive au même résultat en le chauffant en vase clos, pendant huit ou neuf heures, à 170-190°, avec de l'eau ; la façon dont le sel de calcium de cet acide se comporte montre que c'est de l'acide isobutyrique.

On obtient en même temps dans cette opération une masse résineuse noire, soluble dans tous les dissolvants usuels, mais incristallisable. Purifiée, c'est une poudre rouge, acide, décomposant les carbonates ; son sel de potassium précipite par les chlorures des métaux lourds ; sa composition répond à la formule $C^{20}H^{18}O^7$. Le dédoublement se fait donc suivant l'équation



2 molécules du corps $C^{10}H^{10}O^4$ se réunissant avec perte de H_2O . L'acide chlorhydrique donne lieu à la même réaction.

Action des oxydants. — L'acide chromique détruit complètement le corps. L'action d'une solution de permanganate de potassium à 2 0/0 sur le sel de potasse donne un liquide huileux jaune, qu'on extrait au moyen de l'éther et qui se prend en masse cristalline ; c'est un mélange d'acides isobutyrique et oxalique. L'acide nitrique de densité 1,4 donne à chaud les mêmes produits.

Mais les résultats les plus intéressants s'obtiennent en faisant agir l'acide nitrique sur le corps $C^{20}H^{18}O^7$, décrit plus haut. On obtient alors des lamelles incolores, nacrées, fondant à 198-202°, se sublimant facilement en belles aiguilles. Ce corps est de l'acide phtalique ; il est accompagné d'une trace d'acide oxalique et d'une matière résineuse.

Action des réducteurs. — L'action du sodium donne, en solution amylique, une masse résineuse impossible à purifier. La poudre de zinc, en solution alcaline, donne, outre l'acide isobutyrique,

une substance jaunâtre se colorant en rouge intense par l'action de l'air. Elle a pour formule $C^{14}H^{22}O^{11}$.

De tous ces résultats, l'auteur conclut que la constitution de l'acide fillicique répond à l'éther isobutylique de l'oxynaphtoquinone.

ÉT. BR.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; L.-W. WINKLER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2843). — L'auteur décrit la méthode suivante qu'il a imaginée d'après les conseils de M. de Than, et qui est bien plus précise ou plus commode que celles de Bunsen, de Schutzenberger et de Mohr. Elle est fondée sur ce fait que l'hydrate manganoux s'oxyde à froid par l'oxygène libre, en donnant un oxyde supérieur qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, dégage du chlore naissant équivalent à l'oxygène absorbé. Si donc cette dernière réaction se fait en présence d'iodure de potassium, l'iode mis en liberté peut être titré par l'hyposulfite; en sorte que la quantité de ce réactif mesure l'oxygène cherché.

On a besoin d'une solution à peu près binormale de chlorure manganoux bien exempt de fer (environ 40 gr. de $MnCl^2 + 4H^2O$ dans 100^{cc}).

D'autre part, on prépare une lessive à peu près huit fois normale de soude; la soude du commerce ne convient point, parce qu'elle renferme un peu de nitrite de sodium. Le mieux est de préparer soi-même la soude dans une capsule d'argent au moyen du carbonate de sodium et de la chaux éteinte, puis d'évaporer la solution dans une capsule d'argent, en évitant que les gaz du foyer n'aillent au contact de la liqueur, car ils pourraient lui céder un peu d'acide azoteux provenant de l'azote de l'air. A cette solution, on ajoute environ 10 grammes d'iodure de potassium par 100 centimètres cubes.

Il faut que les deux liqueurs, soit de chlorure de manganèse, soit de soude, ne bleussent pas l'amidon io luré après avoir été acidulées par l'acide chlorhydrique.

L'opération se fait dans un flacon bien bouché à l'émeri, contenant environ 250 centimètres cubes; on le remplit entièrement de l'eau à essayer, puis, au moyen d'une pipette de 1 centimètre cube munie d'un long bec très étroit, on injecte, au fond du vase, d'abord de la solution sodique d'iodure de potassium, puis de la

solution de chlorure de manganèse; on ferme le flacon en évitant de laisser aucune bulle d'air, et on retourne plusieurs fois celui-ci sur lui-même. Il s'est fait un précipité floconneux qui se dépose bientôt; on introduit alors, à l'aide d'une pipette, 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré pur, on rebouche et on agite de nouveau; le précipité se redissout alors en donnant une liqueur jaune qu'on titre à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium 100 fois moins concentrée qu'une solution normale, et correspondant pour chaque centimètre cube à 0^{cc},055825 d'oxygène, à 0° et 760 millimètres. De telle sorte que si A est le volume d'oxygène dissous dans un litre d'eau, v le volume du flacon et n le nombre de centimètres cubes versés d'hyposulfite, on a

$$A = 55,825 \frac{n}{v}.$$

Lorsque l'eau est riche en acide carbonique, comme le carbonate manganéux ne s'oxyde pas à l'air, il est bon d'employer deux pipettes de 1 centimètre cube au lieu d'une de chaque réactif.

L'auteur a appliqué sa méthode au dosage de l'oxygène dans l'eau saturée d'air (bien exempte d'acide carbonique et d'ammoniaque). Il montre (fait déjà annoncé) que les déterminations de Bunsen sur ce sujet sont entachées d'une cause d'erreur systématique (celles qui n'ont pas été faites au moyen de l'absorptiomètre), due à ce qu'il n'a pas tenu compte de la tension de la vapeur d'eau.

Il trouve ainsi qu'un litre d'eau distillée, sous la pression de 760 millimètres, à la température de 16°,87, absorbe à l'air 6^{cc},84 d'oxygène; comme l'air ne renferme que 20^{vol},96 0/0 d'oxygène, le coefficient de solubilité de ce gaz est 0,03263 (d'après Bunsen 0,02914). A la température de 23°,64, l'eau absorbe par litre 5^{cc},99 d'oxygène.

D'autre part, l'auteur a fait une série de déterminations directes des gaz dissous dans l'eau, en dégageant ceux-ci par la chaleur, les mesurant et les analysant eudiométriquement. Un ballon de 1 litre à col étroit est entièrement rempli d'eau saturée d'air (décarbonaté); le col est en relation par un très bon joint en caoutchouc avec un tube vertical sur lequel on a soufflé trois ampoules de 50 centimètres cubes, et dans lequel on a fait le vide barométrique.

Le joint étant installé, on casse la pointe inférieure du tube en pressant celle-ci à travers le caoutchouc et on fait bouillir l'eau pendant trois heures. Après refroidissement, en pressant le joint entre les doigts, on fait monter l'eau jusqu'au-dessus de la deuxième ampoule et on détache l'ampoule supérieure à la lampe. On remplit de même

la deuxième, puis la troisième ampoule, après de nouvelles ébullitions de trois heures, puis de vingt-quatre heures. On a ainsi recueilli trois prises d'essai, sous pression réduite, des gaz dissous; la deuxième est très faible ($6^{\text{cc}},5$ à 1^{cc} sous la pression atmosphérique); la troisième, pour ainsi dire nulle. L'eau ayant été prise saturée à $24^{\circ},24$, on trouve ainsi, moyenne de quatre expériences, qu'un litre d'eau saturé d'air sous la pression 760 millimètres, absorbe $5^{\text{cc}},916$ d'oxygène.

Quant à la composition de l'air dissous, elle n'est pas constante aux diverses températures, mais varie légèrement ($35,10/0$ d'oxygène à 0° ; $33,7$ à 25°). Bunsen avait trouvé $34,91$ constant de 0 à 24° ; MM. König et Krauch, $32,17$ à $15-16^{\circ}$; Regnault, 32 .

La méthode chimique ci-dessus décrite convient au dosage de l'oxygène dans les eaux naturelles, mais elle doit subir une petite modification lorsque celles-ci, ce qui arrive fréquemment, renferment des nitrites, sans quoi l'on aurait une surcharge en oxygène. Car l'acide azoteux donne, avec l'acide iodhydrique, de l'iode et aussi de l'oxydeazotique; ce dernier, à l'air, en présence de l'eau, fournit des acides azotique et azoteux, etc. Il peut donc y avoir fixation de l'oxygène de l'air.

Pour parer à cette difficulté, l'auteur modifie le procédé (lorsque l'eau mesure plus de $0^{\text{mg}},1$ d'acide azoteux par litre), en ce sens qu'au lieu d'ajouter l'iodure de potassium avec la soude, il n'introduit ce réactif qu'après dissolution de l'hydrate de manganèse par l'acide chlorhydrique. En effet, il a reconnu que le perchlorure de manganèse engendré oxyde à froid l'acide azoteux à l'état d'acide azotique. Mais, d'autre part, ce perchlorure de manganèse oxyde aussi les substances organiques contenues dans l'eau. Pour apprécier la correction à apporter, l'auteur fait deux autres essais: l'un sur un certain volume de l'eau à essayer, après qu'on l'a laissé se saturer d'air à la température ordinaire; la troisième, sur un égal volume d'eau distillée saturée d'air dans les mêmes conditions. La différence entre les quantités d'hyposulfite consommées dans les essais 2 et 3, rapportée au volume d'eau sur lequel on opère dans l'essai 1, donne la correction à faire subir à ce dernier. Elle représente souvent plus de 2 centimètres cubes d'oxygène par litre d'eau.

L. B.

Sur l'analyse quantitative par l'électrolyse (VII);
AL. CLASSEN et R. SCHELLE (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2892).
— I. *Sur l'emploi des accumulateurs, système Farbacky et Scheneck.* — Ces accumulateurs (*Ding. J.*, t. **257**, p. 357. *Zeits. f.*

Elektrotechn., 1886) sont à 11 lames de plomb pesant ensemble 15^{kg},5, baignées par 3^{lit},5 d'acide sulfurique à 33°; le poids total est 35 kilogrammes; la surface active de 3,132 centimètres carrés. La résistance intérieure est très faible, 0^{ohm},017. Chargés par une machine dynamo à 20-25 ampères, et déchargés lentement, ils fournissent plus de 250 ampères-heures.

Les auteurs emploient de tels accumulateurs pour leurs analyses électrolytiques, en associant en série deux appareils de ce genre. La tension était de 2,05 volts; on pouvait dégager à la minute 40-50 centimètres cubes de gaz tonnant. Dans ces conditions, l'instrument a pu servir sans interruption, pendant six jours et six nuits, à plusieurs opérations à la fois (de 4 à 8), en tout 50 analyses. Au bout de ce temps, la tension n'était descendue qu'à 1,85 volt, l'intensité à 37 centimètres cubes. Alors, déchargé complètement par un courant de 10 ampères, il fournit encore 54 ampères-heures. On aurait vraisemblablement pu faire en tout 60-70 analyses avec l'appareil ainsi complètement chargé. Vu la constance des courants ainsi produits, les dépôts galvaniques sont particulièrement beaux.

II. *Sur le voltamètre.* — Les résultats de cet instrument sont influencés par la surface et la distance des électrodes ainsi que par la concentration de l'eau acidulée.

Ainsi le voltamètre Neumann (*D. ch. G.*, t. 21, p. 363; *Bull.*, t. 50, p. 64) accuse toujours des nombres plus faibles que le voltamètre Wolff (*Zeits. f. angew. Ch.*, 1888, p. 296.)

III. *Sur la séparation de l'étain et de l'antimoine.* — Un des auteurs, M. Classen, a fait voir (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1110; *Bull.* t. 45, p. 892) qu'on peut y arriver en dissolvant les sulfures des deux métaux dans le sulfure de sodium, et électrolysant la solution sulfosaline; l'antimoine seul se dépose complètement. La liqueur décantée est alors chauffée doucement avec du sulfate d'ammonium qui fournit du sulfostannate d'ammonium, d'où l'étain se dépose complètement par électrolyse.

Les auteurs ont trouvé qu'on arrive à déposer l'étain plus simplement et sous une plus belle forme en transformant le sulfostannate de sodium en oxalate acide d'étain. On acidule par l'acide sulfurique afin d'éliminer la plus grande partie du soufre à l'état d'acide sulfhydrique et on oxyde le dépôt de sulfure stannique avec de l'eau oxygénée ammoniacale; il se fait alors de l'acide stannique. Ou bien, plus simplement, on oxyde directement la solution dans le sulfure de sodium par l'eau oxygénée; lorsque la liqueur est décolorée, on acidule par l'acide sulfurique qui précipite de l'acide stannique, on neutralise par l'ammoniaque, puis on ajoute encore un

peu d'eau oxygénée. Dans les deux cas, on chauffe pour détruire l'eau oxygénée, on laisse déposer et on recueille l'acide stannique sur un filtre. On dissout alors celui-ci dans l'acide oxalique à chaud, on filtre encore pour retenir un peu de soufre, on ajoute de l'oxalate d'ammonium (50 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de ce sel), et on électrolyse (avec un courant de 8-10 centimètres cubes de gaz tonnant à la minute).

IV. Dépôt du cuivre au sein d'une solution d'oxalate double acide.

— On sait qu'on peut déposer complètement ce métal en électrolysant une solution d'un sel cuivrique, additionnée d'oxalate d'ammonium ; malheureusement l'opération se termine très lentement (dix à quatorze heures à froid, la moitié environ à chaud). On arrive à accélérer beaucoup la fin de l'électrolyse en ajoutant par petites portions une solution saturée à froid d'acide oxalique (25 à 30 centimètres cubes en tout). Il ne faut pas ajouter ce corps en commençant (à moins qu'il n'y ait très peu de cuivre), parce qu'il se ferait un dépôt d'oxalate cuivrique. L'électrolyse doit commencer en liquide neutre, et l'acide ne sert qu'à accélérer la fin de l'extraction. On arrive ainsi à déposer en trois à quatre heures, à 40-50°, environ 2 grammes de cuivre par heure, sous forme de beau dépôt bien cohérent; le courant doit fournir 3-4 centimètres cubes de gaz tonnant à la minute. Dosage parfait.

L. B.

Analyse polaristrobométrique d'un mélange de chlorures de sodium et de potassium; F. SCHÜTT

(*D. ch. G.*, t. 31, p. 2586). — On sait que des substances optiquement inactives par elles-mêmes peuvent néanmoins faire varier la rotation exercée par certaines substances actives, lorsqu'on les y mélange; de là un moyen de doser indirectement la substance inactive. Ainsi M. Landolt (*Ibid.*, p. 191, *Bull.*, t. 49, p. 917) dose l'acide borique en le mélangeant avec une solution d'acide tartrique et mesurant la rotation avant et après le mélange. L'auteur se propose aujourd'hui d'appliquer la même méthode au dosage d'un mélange de chlorures de sodium et de potassium, en mesurant l'action optique sur une solution de tartrate neutre de potassium; ce sel était pris tel qu'on l'obtient par dessiccation des cristaux à 110°, soit $C^4H^4K^2O^6 + 0,5H^2O$.

I. Solubilité du chlorure de sodium et du chlorure de potassium dans des solutions de tartrate de potassium. — L'auteur donne des tableaux indiquant combien une solution renfermant 0, 10, 20..., 70 de tartrate de potassium 0/0 de solution en tout a pu dissoudre

au maximum soit de chlorure de sodium, soit de chlorure de potassium (à 20°?).

On remarque que le chlorure de sodium semble fournir des solutions sursaturées; ce fait s'explique par la double décomposition qui intervient et produit du sel de Seignette ou du tartrate de sodium. Nous renvoyons au mémoire original pour ce tableau. La solubilité des mélanges des deux chlorures n'a pas été déterminée; en tous cas, elle n'est jamais plus faible que celle du moins soluble des deux chlorures.

II. *Influence du chlorure de sodium et du chlorure de potassium sur le pouvoir rotatoire du tartrate de potassium.* — L'auteur a mesuré les pouvoirs rotatoires de solutions de concentrations très diverses, toutes éloignées du point de saturation. Il conclut de ces mesures que l'addition de chlorure de sodium accroît le pouvoir rotatoire du tartrate de potassium, tandis que ce même pouvoir est diminué, mais dans une proportion relativement moindre par l'addition du chlorure de potassium. Il y a lieu de remarquer que la relation entre ces deux effets contraires n'est pas constante, mais variable avec la concentration.

Lorsque les deux sels sont ajoutés simultanément au tartrate de potassium, leurs effets s'ajoutent algébriquement, et la variation du pouvoir rotatoire est le plus sensible lorsque 100 centimètres cubes de solution renferment 22 grammes de tartrate et 20 grammes de chlorures (ensemble). C'est ce cas spécial qui a été étudié avec détail par l'auteur et qui va être développé, car il permet une application pratique.

Marche de l'analyse. — Supposons que, dans une analyse minérale, on ait séparé tous les métaux, sauf les alcalis, sodium et potassium, on fait passer ces derniers à l'état de chlorures; on sèche ceux-ci et on pèse 10 grammes du mélange qu'on introduit dans une fiole de 50 centimètres cubes. On met ensuite dans celle-ci 11 grammes de tartrate neutre de potassium cristallisé, bien séché à 110°. On dissout alors les sels dans l'eau distillée, et, lorsque la liqueur est bien homogène, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait marquant 50 centimètres cubes (à la température de 20°). Après avoir filtré, s'il y a lieu, on introduit de cette solution dans un tube de 40 centimètres de long, et on mesure à 20° le pouvoir rotatoire.

Si l'on répète la même expérience avec 11 grammes de tartrate de potassium et 10 grammes de chlorure, soit de sodium, soit de potassium, on trouve dans des conditions semblables deux valeurs

extrêmes pour les pouvoirs rotatoires dans chacun de ces deux cas extrêmes. Ainsi l'auteur a trouvé 62,06 divisions pour NaCl pur, et 73,72 pour KCl pur.

Il a déterminé les rotations observées pour des chlorures mixtes de composition connue et a dressé des tables permettant de déduire de la rotation observée la composition du mélange de chlorures. Soit y le nombre de divisions lu sur l'échelle, en sus de celui qui est relatif à NaCl pur, pour un mélange renfermant x 0/0 de KCl; l'auteur trouve que les observations sont le mieux représentées par la courbe

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2,$$

dans laquelle a , b , r sont des constantes; cette équation est celle d'un cercle.

Ainsi, avec les chiffres de l'auteur, on avait

$$a = 2763,6; \quad b = -3340,4; \quad r = 4335,4;$$

ce qui donne

$$y = 3340,4 - \sqrt{11158270 - 5527,3x - x^2}.$$

Pour $x=0$ et $x=100$, on trouve

$$y = 0 \quad \text{et} \quad y = 73,72 - 62,06 = 11,66.$$

Voir, du reste, dans le mémoire original, les tables donnant y en fonction de x .

L. B.

Sur l'analyse de l'eau de Roncegno; M. GLÄSER et **W. KALMANN** (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2879). — Les auteurs ont fait une nouvelle analyse de cette eau minérale (Voir *Ibid.*, p. 1637; *Bull.*, t. 30, p. 341); l'échantillon analysé a été prélevé dans la saison pluvieuse, tandis que l'ancien échantillon avait été pris pendant l'été. L'analyse nouvelle diffère peu de l'ancienne, sauf pour la teneur en arsenic qui est un peu plus faible, 12^{mgr},4 d'anhydride arsénique par litre, au lieu de 16^{mgr},2. L. B.

Nouvelle méthode d'analyse organique élémentaire par voie humide; J. MESSINGER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2910). — Après avoir rappelé les méthodes indiquées par MM. Ladenburg (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 133, p. 1), Legler (*Rep. d. Anal. Ch.*, t. 6, p. 631), Wanklyn et Cooper (*Chem. News*, t. 38, p. 133), l'auteur propose à son tour d'oxyder la substance par

l'acide chromique; le carbone passe alors à l'état d'anhydride carbonique; le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc., à l'état d'acides sulfurique, phosphorique, arsénique, etc.

L'opération se fait dans un appareil de Classen à dosage d'anhydride carbonique (*Quantitative Analyse*, 3^e éd., p. 239); c'est un petit ballon dont le bouchon est percé de deux trous. L'un donne issue au tube abducteur, l'autre reçoit un tube en S descendant jusqu'au fond du ballon et surmonté d'un petit entonnoir à robinet. De plus, comme on a besoin d'insuffler un courant d'air au début et à la fin de l'opération, pour éviter un troisième trou au bouchon, on a soudé au tube en S, un peu au-dessus du bouchon, un tube latéral à robinet. (Voir la figure dans le mémoire original.)

Marche de l'analyse; dosage du carbone. — On met dans le ballon 5 à 6 grammes de bichromate de potassium en poudre et la substance pesée dans un petit tube ou une ampoule (on peut aussi employer de l'anhydride chromique, seulement il faut éviter tout contact entre la substance et ce réactif, tant que l'opération n'est pas en train). On met l'appareil en relation avec un tube desséchant, puis un tube à chaux sodée et un tube à chlorure de calcium (pour éviter tout reflux de l'humidité atmosphérique). On purge alors l'appareil au moyen d'un lent courant d'air décarbonaté, tandis que l'on pèse le tube à chaux sodée. Le tout étant monté, on introduit par le tube à entonnoir 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et on arrête le courant d'air (si le corps est un liquide très volatil enfermé dans une ampoule scellée, on casse celle-ci à l'aide du bout du tube en S). On chauffe alors très doucement le ballon sur une veilleuse; aussitôt que l'effervescence d'acide carbonique apparaît, on cesse de chauffer. La réaction se poursuit d'elle-même; quand elle se ralentit, on chauffe de nouveau. Au bout de deux heures, la réaction est terminée. Alors on balaye de nouveau par un courant d'air, et on pèse le tube à chaux sodée.

Par ce procédé, on arrive à de très bons résultats; il faut seulement ne pas chauffer fort au début, car la réaction deviendrait tumultueuse et on aurait une surcharge dans la pesée.

Lorsque la substance renferme du chlore, brome ou iode, on doit placer à la sortie du ballon un petit flacon laveur renfermant une solution concentrée d'iodure de potassium et un tube à coton de verre imbibé de nitrate d'argent dans la première moitié, et d'acide sulfurique concentré dans la seconde, afin de retenir le chlore, etc.

Suit le détail de nombreuses analyses faites sur divers corps, dont plusieurs renfermaient du soufre, du chlore, etc.

Dosage du soufre. — On attaque la substance soit par une solution alcaline de permanganate de potassium, soit par le bichromate de potassium et l'acide chlorhydrique, soit par l'anhydride chromique (recristallisé plusieurs fois dans l'acide azotique concentré et bien exempt d'acide sulfurique).

Pour appliquer le premier procédé, on place dans un ballon d'un demi-litre la substance, avec 1^{er},5 à 2 grammes de permanganate, 0^{er},5 de potasse pure et 25 à 30 centimètres cubes d'eau. On fait bouillir deux à trois heures, en se servant d'un tube réfrigérant à reflux ; puis, à la solution qui doit être encore rose, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, et l'on chauffe pour dissoudre l'oxyde de manganèse. On dose alors l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

On bien on emploie 2 à 3 grammes de bichromate de potassium et 20 à 25 grammes d'acide chlorhydrique moyennement étendu, et l'on chauffe pendant deux heures. On s'assure, par quelques gouttes d'alcool, qu'il ne reste plus d'acide chromique (on ne doit pas sentir l'odeur d'aldéhyde), de crainte que, lors de la précipitation du sulfate de baryum, ce sel n'entraîne un peu de chromate.

L'un ou l'autre de ces procédés d'oxydation peut aussi servir à la recherche qualitative du corps.

Suivent de nombreuses analyses.

Dosage du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. — On attaque par le bichromate et l'acide sulfurique, à peu près comme dans le dosage du carbone ; seulement on emploie un acide moins concentré, qu'on ajoute en deux fois. Au bout de deux heures d'ébullition, la liqueur doit être encore parfaitement limpide.

Pour le dosage du phosphore, on ajoute du nitrate d'ammonium et du nitromolybdate d'ammonium, on chauffe pendant deux à trois heures, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution de nitrate d'ammonium, on dissout le précipité dans l'ammoniaque, on ajoute de l'acide citrique et on précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le dosage de l'arsenic se fait en précipitant la liqueur chaude par un excès d'acide sulfhydrique ; on filtre le sulfure d'arsenic, on lave avec une dissolution d'acide sulfhydrique, puis on oxyde le sulfure au moyen d'eau oxygénée ammoniacale, et on précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

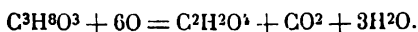
Quant à l'antimoine, on le dose en neutralisant la liqueur par de

la potasse, puis ajoutant du sulfure de sodium, faisant bouillir une demi-heure, et on électrolyse suivant la méthode de Classen.

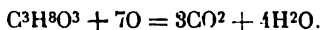
Suivent des exemples d'analyses.

On peut reconnaître qualitativement le chlore, le brome ou l'iode dans une substance organique, en attaquant par le bichromate et l'acide sulfurique et recueillant les gaz dans une solution étendue d'iodure de potassium. Mais, au point de vue quantitatif, cette méthode est moins satisfaisante : si l'on titre l'iode mis en liberté, on trouve un léger déficit sur la quantité d'halogène. L. B.

Sur le dosage de la glycérine par oxydation ; V. PLANCHON (*C. R.*, 1888, t. 107, p. 246). — MM. Fox et Wanklyn ont proposé de doser la glycérine en l'oxydant par le permanganate de potassium en milieu alcalin, et déterminant la quantité d'acide oxalique formée suivant l'équation



Mais on a une réaction beaucoup plus simple et entraînant un mode opératoire plus facile en oxydant par le permanganate *acide*. Dans ce cas, l'oxydation est complète :



Il suffit de chauffer légèrement. L'acide carbonique se dégage à partir de 40° et, lorsqu'on arrive à l'ébullition, la décomposition est terminée. L'acide carbonique se détermine en poids dans un tube absorbant.

P. A.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique au moyen de l'acide molybdique ; A. GRETE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2762). — Au cours de recherches ayant pour but de voir s'il est possible d'obtenir des précipités phosphomolybdiques de composition constante, l'auteur, analysant un jour une poudre d'os imparfaitement débarrassée de sa matière organique, s'est aperçu que, par le fait de la présence de celle-ci, le précipité phosphomolybdique, au lieu d'être jaune et grenu, était blanc, floconneux ou cailleboté, et qu'il fallait un excès de molybdate pour lui rendre son aspect habituel.

L'auteur espérait que ce précipité blanc, déposé en présence de matières collagènes, pourrait présenter une composition constante, le rendant propre à être pesé ; mais il n'en est rien. On n'arrive

pas davantage à un dosage exact, en dissolvant dans l'ammoniaque le précipité lavé, et mesurant la densité de l'ammoniaque avant et après la dissolution. Mais on peut arriver à des dosages très exacts en précipitant à chaud le gélatinophosphomolybdate au moyen d'une liqueur molybdique titrée, et s'arrêtant lorsque le précipité cesse de se produire. Dans ces conditions, le dépôt devient très rapidement grenu, se dépose au fond du vase, en laissant la liqueur bien claire et permet d'apprécier très nettement la fin de l'opération. On procède comme il suit :

La liqueur renfermant la prise d'essai du phosphate doit être aussi neutre que possible, au méthylorange; s'il se fait un précipité lors de la neutralisation, on le redissout dans quelques gouttes d'acide azotique. On ajoute alors un volume égal d'une solution concentrée de nitrate d'ammonium renfermant un peu de sulfate de sodium, puis 1 centimètre cube d'une solution de gélatine (voir plus bas), et on chauffe à 80-90°. On ajoute ensuite, goutte à goutte et en agitant, la solution titrée de molybdate d'ammonium, dans la liqueur maintenue chaude, jusqu'à ce que le précipité cesse de se produire. Voici comment on prépare les réactifs nécessaires :

Solution molybdique. — On dissout dans l'eau ammoniacale 1 kilogramme de molybdate d'ammonium. on ajoute 100 grammes de gélatine, un peu d'acide nitrique, de l'eau et on porte à l'ébullition. La liqueur jaunâtre faiblement alcaline est versée dans 3 litres d'acide nitrique de densité 1,2, puis étendue à 10 litres et abandonnée quelques jours à elle-même (agiter de temps en temps). Un léger précipité blanc se dépose, on décante et, grâce à la gélatine, la liqueur se conserve indéfiniment sans rien déposer ultérieurement.

Solution concentrée de nitrate d'ammonium. — 750 grammes de ce sel et 40 grammes de sulfate de sodium sont dissous dans l'eau de manière à faire 1 litre.

Solution de gélatine. — On fait bouillir 100 grammes de gélatine avec de l'eau et 50 grammes d'acide nitrique et on étend à 1 litre. (S'assurer que la gélatine ne renferme pas d'acide phosphorique.)

Il faut environ 30 minutes pour faire un dosage isolé. Les chiffres fournis par l'auteur montrent que les résultats sont identiques à ceux que donne la méthode ordinaire au molybdate. L. B.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Présence de l'acide urique dans l'urine des herbivores; F. MITTELBACH (*Zeitsch. physiol. Chem.*, t. 13, p. 463). — L'auteur a recherché l'acide urique dans les urines de bœuf, de veau, de mouton, de cheval et de porc; l'urine était d'ordinaire recueillie dans la vessie immédiatement après la mort de l'animal.

Sur 42 urines examinées, la présence de l'acide urique a été constante et a varié entre 3 et 45 milligrammes par 100 centimètres cubes. La réaction de l'urine était tantôt alcaline, tantôt acide et quelquefois amphotère.

AD. F.

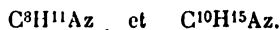
Sur le spectre de la méthémoglobine acide; H. BERTIN-SANS (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1243). — Les opinions varient sur le nombre de bandes d'absorption du spectre de la méthémoglobine. On croyait que plusieurs de ces bandes étaient dues à un reste d'oxyhémoglobine.

Les expériences actuelles prouvent qu'il n'en est pas ainsi et que la méthémoglobine donne bien quatre bandes : la première correspond à une longueur d'onde de 633 millièmes de millimètres, la seconde de 580, la troisième de 538,5, la quatrième de 500 environ.

La première est assez foncée ; la deuxième, peu marquée, de la même largeur que la première ; la troisième est deux fois plus large, moins foncée que la première, plus foncée que la seconde, elle est moins nettement délimitée du côté bleu que du côté jaune. Enfin, la quatrième, la plus large de toutes, est plus foncée que la deuxième ; elle est très estompée sur ses bords ; elle n'est visible que pour une forte dilution de la solution.

P. A.

Contribution à l'étude des ptomaïnes; ECHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 858 et 1604). — I. Des poulpes ont été abandonnés à la putréfaction, et on a pu extraire, par la méthode de M. A. Gautier, divers alcaloïdes, parmi lesquels deux sont nouveaux :



Pure, la ptomaïne $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}$ est un liquide jaunâtre, assez mobile,

très peu soluble dans l'eau ($D=0,9865$). Elle se dissout dans les dissolvants organiques. Elle bout à 202° , brunit à l'air et s'hydrate.

Le *chlorhydrate* $C^8H^{11}Az.HCl$ est très soluble dans l'eau et déliquescent. Le *bromhydrate* est moins soluble.

Le *chloroplatinate* est assez stable. Le *sel modifié*



est une poudre brun clair.

Le *chloraure*, assez stable à froid, est très instable à chaud.

II. Le chlorhydrate forme deux combinaisons avec le chlorure mercurique. On a le sel $(C^8H^{11}Az.HCl)^2 + HgCl^2$ et le sesquisel $2(C^8H^{11}Az.HCl)^2 + 3HgCl^2$.

Le premier est en aiguilles blanches, altérables à l'air humide; le second est jaunâtre et également altérable.

L'*iodométhylate* $C^8H^{11}Az.CH^3I$ est en fines aiguilles blanches.

Les réactions de cet iodométhylate rattachent la ptomaine aux bases pyridiques.

P. A.

Recherches sur la constitution de la spongine ;
P. ZALOCOSTAS (*C. R.*, 1888, t. 107, p. 252). — En appliquant à la spongine, matière organique azotée des éponges, la méthode de dédoublement par l'hydrate de baryte, appliquée par M. Schützenberger aux matières albuminoïdes, on a pu constater que cette spongine se dédouble comme toutes les matières protéiques et se rapproche beaucoup des matières collagènes.

P. A.

Sur les alcaloïdes, principes immédiats de l'urine humaine ; **L. W. THUDICHUM** (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1803). — 100 volumes d'urine sont traités par 5 volumes d'acide sulfurique, préalablement dilué dans 10 volumes d'eau ; on précipite les alcaloïdes par une solution concentrée d'acide phosphomolybdique ou phosphotungstique, et le précipité est neutralisé exactement à une douce chaleur par la baryte et le carbonate de baryum. La solution ainsi obtenue contient tous les alcaloïdes.

Urochrome. — En ajoutant du perchlorure de fer dilué à la solution précédente, on obtient un volumineux précipité qui contient la matière colorante à l'état de combinaison ferrique. On peut isoler l'urochrome de ce précipité par plusieurs procédés, par l'acide sulfurique, par exemple.

On obtient ainsi les produits décrits par Proust en 1801.

Ces produits forment un précipité floconneux, violet rouge.

Séchés à l'air et épuisés par l'éther, ils donnent une résine rouge, mélange d'*omicholine* et d'acide *omicholique*, qui ont échappé à Proust. La partie insoluble dans l'éther se partage par l'alcool en deux corps ; l'un, soluble, appelé, par Proust, *matière résineuse rouge*, et que l'auteur appelle *uropittine* ; l'autre, insoluble dans l'alcool, est la *matière noire particulière* de Proust et l'*uromélanine* de l'auteur.

L'*omicholine* $C^{34}H^{38}AzO^5$ (?) est insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'éther et l'alcool. Elle présente une bande d'absorption entre D et E, et possède une magnifique fluorescence verte.

L'acide *omicholique* a les mêmes propriétés que le corps précédent, sauf qu'il est soluble dans l'ammoniaque et précipité par les acides.

L'*uropittine*, non isolée à l'état de pureté, est altérée partiellement à l'air. Elle contient 11 0/0 d'azote.

L'*uromélanine* $C^{36}H^{43}Az^7O^{10}$, insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis et précipitée par les acides, donne des sels de baryum, argent, calcium, plomb, zinc. Il y a des sels acides et des sels basiques. L'urine d'un jour en donne de 0^{gr},3 à 0^{gr},5.

Le liquide, d'où l'on a séparé par filtration la combinaison ferrique de l'urochrome, abandonne par refroidissement l'*urothéobromine*, isomère de la théobromine. Elle donne un précipité cuivrique en déplaçant l'acide acétique de l'acétate de cuivre. Elle se sublime, et ne donne pas de précipité par l'azotate d'argent. Ces caractères la différencient de son isomère.

Enfin, outre la *créatinine*, on a pu isoler trois alcaloïdes nouveaux :

La *réducine*, qu'on peut isoler grâce à l'insolubilité de sa combinaison barytique dans l'alcool absolu, a un pouvoir réducteur considérable ; elle réduit au minimum les sels de cuivre, de mercure et de fer, précipite le métal des sels d'argent, et cela en solution acide ou neutre. Sa formule est $C^6H^{11}Az^3O^4$ ou $C^{12}H^{26}Az^6O^9$.

La *pararéducine* a été obtenue combinée à l'oxyde de zinc, sous la forme $C^6H^9Az^3O \cdot ZnO$ ou $C^6H^9ZnAz^3O^2$.

Enfin l'*aromine*, encore inconnue à l'état de pureté, dégage en brûlant une odeur aromatique comme la tyrosine.

P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 JANVIER 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. GOSSELIN, FRÉMONT, NOVODWORSKY, MOUNET, BOUDIER, RICHARDS, LICHTENBERGER, DOIVILLE.

Sont proposés comme membres :

M. ETIENNE BRUN, 13 bis, rue Berthollet, présenté par MM. DE CLERMONT et RIBAN ;

M. C. BECQUET, rue Jacques-Dubud, à Neuilly, présenté par MM. VERNEUIL et MAQUENNE ;

M. H. LELEU, chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Montbel, à Lyon, présenté par MM. L. ROUX et FRIEDEL ;

M. SARLES, ÉMILE, pharmacien à Marseille, présenté par MM. FRIEDEL et DOMERGUE ;

M. DE REY PAILHADE, ingénieur civil des mines, 38, rue de Taur, à Toulouse, présenté par MM. FRIEDEL et HANRIOT.

La Société procède ensuite aux élections annuelles :

M. BERTHELOT est nommé président pour l'année 1889 ;

MM. FRIEDEL et SUILLIOT sont nommés vice-présidents pour 1889 et 1890.

MM. HANRIOT et MILLOT sont nommés secrétaires pour deux années.

MM. VERNEUIL et LINDET sont nommés vice-secrétaires pour deux années.

MM. JOULIE, ADRIAN, A. GAUTIER, SCHNEIDER, ARNAUD, sont nommés membres du conseil.

MM. CAZENEUVE et HALLER sont nommés membres du conseil non résidents.

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société, pour l'année 1889, sont composés ainsi qu'il suit :

Président : M. BERTHELOT.

Vice-présidents : MM. GRIMAU, MAQUENNE, FRIEDEL, SUILLIOT.

Secrétaires : MM. HANRIOT, MILLOT.

Vice-secrétaires : MM. VERNEUIL, LINDET.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. ADAM.

Membres du conseil : MM. DE CLERMONT, CARNOT, ANDRÉ, LAUTH (1), SILVA, A. COMBES, LECHATILLIER, ARNAUD (2), JOULIE, ADRIAN, A. GAUTIER, SCHNEIDER (3).

Membres du conseil non résidents : MM. CAZENEUVE et HALLER.

SÉANCE DU 18 JANVIER 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres résidents de la Société chimique :

MM. ÉTIENNE BRUN, BECQUET, LELEU, SARLES, de REY-PAILLADE.

M. ADRIAN dépose deux mémoires sur le bureau de la Société.

Le premier comprend l'exposé des perfectionnements qu'il a apportés aux appareils à évaporer dans le vide à très basse température, pour obtenir les extraits végétaux.

Le deuxième décrit la méthode de concentration des solutions extractives par voie de congélation, employée dans l'usine de M. Adrian, pour concentrer les solutions que la chaleur altère ; on termine l'évaporation dans les appareils décrits dans le mémoire précédent.

M. VÉE emploie dans son usine le froid, comme M. Adrian, et termine l'évaporation dans le vide sec en condensant les vapeurs dans l'acide sulfurique.

M. REYNAUD décrit un procédé de dosage de l'acétone dans les alcools industriels. Il emploie la réaction de M. Bardy en ajoutant

(1) Élus pour 1889.

(2) Élus pour 1889 et 1890.

(3) Élus pour 1889, 1890 et 1891.

une solution d'iode qui produit de l'iodoforme ; mais, au lieu de comparer l'opacité de la liqueur à des solutions types, il évalue la quantité d'iode nécessaire en versant le réactif goutte à goutte et laissant déposer l'iodoforme produit.

M. DELACHANAL expose une méthode, qu'il a étudiée avec M. Vincent, pour doser l'acétone en ajoutant un excès de liqueur d'iode et dosant l'iode resté en liberté par l'hyposulfite de soude.

M. HANRIOT a essayé, pour le même dosage de l'acétone, l'emploi de la phénylhydrazine qui donne une hydrazone et de l'acide acétique. Il ne resterait alors qu'à doser l'acide formé.

Malheureusement la phénylhydrazine se combine avec tous les réactifs colorés essayés. M. Hanriot espère pouvoir réaliser ce dosage en utilisant l'insolubilité de la combinaison produite dans la réaction.

M. NAUDIN renouvelle sa réclamation de priorité sur la désinfection des alcools en hydrogénant les aldéhydes par le couple zinc-cuivre en milieu neutre.

M. l'abbé GONNET employe le gris de zinc cuivré en mélange avec d'autres produits, pendant la rectification des alcools, et y voit un procédé différent du précédent.

M. NAUDIN répond qu'il a annoncé que l'on pouvait hydrogéner avant ou pendant la rectification et que le couple zinc-cuivre est détruit par une température élevée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 14. — Petites notices analytiques; par C. de LA HARPE et Frédéric REVERDIN.

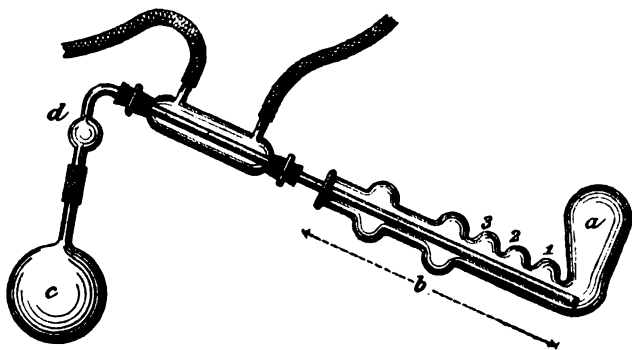
I. — *Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air.* — La présence de l'oxyde de carbone dans l'air peut être décelée de la manière suivante : on fait passer l'air à essayer, préalablement filtré au moyen de laine de verre ou de coton, sur de l'acide iodique pur et sec, chauffé à 150°, puis dans une dissolution d'amidon dans l'eau distillée. L'oxyde de carbone passe à l'état d'acide carbonique, une

quantité correspondante d'iode est mise en liberté et la solution d'amidon se colore en bleu.

L'opération se fait le plus commodément en plaçant l'acide iodique dans un petit ballon à fractionner dont on a recourbé le tube de dégagement pour le faire plonger dans un petit flacon renfermant la solution d'amidon; le ballon lui-même est placé dans un bain d'huile; on fait arriver l'air au fond de l'appareil en un courant modéré. Nous avons constaté qu'en faisant passer neuf litres d'air contenant 1 à 2/100000 d'oxyde de carbone dans l'espace de vingt minutes environ, on obtient déjà une coloration très sensible, et il est probable qu'avec un volume d'air plus considérable, mais encore plus pauvre en oxyde de carbone, cette réaction pourrait également être appliquée avec succès.

Il va sans dire, que lorsqu'on aurait à rechercher l'oxyde de carbone dans de l'air pouvant renfermer d'autres corps réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, par exemple, il faudrait au préalable l'en débarrasser par les moyens connus.

II. — *Modification à l'appareil de Bunsen pour le dosage du manganèse et des chromates.* — Ainsi que chacun a pu le remarquer, il arrive souvent, dans les dosages de manganèse ou de



chromates, que la boule *a* de l'appareil Bunsen se remplit d'air ou de gaz inerte (acide carbonique, par exemple, lorsque le manganèse renferme des carbonates) au début de l'opération; le liquide est alors refoulé dans la partie *b* où il s'échauffe fortement au contact du tube qui relie l'appareil au ballon dans lequel on chauffe la substance à doser. Lorsqu'on remplit à peu près complètement de liquide ce ballon, cet inconvénient se produit encore, sans compter que, dans ce dernier cas, il y a facilement projection du liquide du ballon dans le tube à boules.

Nous utilisons, pour obvier à ces inconvénients, l'appareil de Bunsen, modifié dans le sens indiqué par la figure ci-contre. Le tube absorbant du ballon est muni d'une boule dans laquelle on place un tampon très lâche de coton de verre, il passe de là dans un petit réfrigérant et s'introduit comme d'habitude dans l'appareil à boule qui porte trois ampoules de 15 millimètres de diamètre sur 1 centimètre de hauteur, disposées comme l'indique la figure. Au commencement de l'opération, on fait sortir les bulles de gaz inerte, renfermant peu de chlore, au-dessus de l'ampoule n° 1, de telle manière que le gaz soit forcé de circuler d'une ampoule à l'autre jusqu'à sa sortie de l'appareil et de se débarrasser par conséquent du chlore qu'il a entraîné. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz non absorbable, on fait plonger complètement le tube dans l'appareil à boule et l'on termine l'opération comme de coutume.

Rappelons à ce propos, ainsi que l'un de nous l'a déjà indiqué ailleurs, qu'il est bon, dans les dosages de chromate, d'ajouter à ce dernier, outre l'acide chlorhydrique, du chlorure manganéux ; la réduction du chromate s'effectue dans ces conditions beaucoup plus rapidement avec formation intermédiaire de chlorure manganique.

N° 15. — A propos des expériences de M. Genvresse ;
par M. Iwan OSSIPOFF.

En reconnaissant tout l'intérêt des recherches entreprises récemment par M. Genvresse(1), je me permets ici de signaler que j'ai fait, il y a une quinzaine de mois, quelques observations relatives à l'influence de la température sur la chloruration successive de l'éther acétylacétique. Mais ma note *préliminaire* consacrée à ce sujet étant imprimée dans le *Journal de la Société physico-chimique russe* et par suite en langue russe, M. Genvresse ne la connaissait certainement pas (2).

Voici donc le contenu de cette note :

1° Dans les conditions de température de 18-20°C, il ne se forme que de l'éther acétylacétique monochloré, obtenu pour la première fois par M. Allihn ; son point d'ébullition était 192-198° et le dosage du chlore a donné 20,18 O/Cl.

2° 10 grammes de l'éther acétylacétique après la chloruration à la

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 547 et 594.

(2) *Journ. de la Soc. phys.-chim. russe*, t. 19, 1887, p. 333.

température de 50° (au bain-marie, jusqu'à poids à peu près inva-
riable) ont donné :

5 gr. de produit bouillant à.....	208-212°
et 8 gr. de — à.....	212-230°

La dernière fraction, après une nouvelle distillation, a fourni 3^{gr},5 de produit bouillant à 214-217°, et 3^{gr},5 bouillant à 217-203°. Les dosages du chlore ont donné pour le produit bouillant à 208-212°—34,16 O/OCl [0^{gr},2404 de la substance — 0^{gr},332AgCl] et pour celui du point d'ébullition 214-217°—37,11 O/OCl [0^{gr},1808 de la substance — 0^{gr},2726AgCl].

Quant à la fraction avec le point d'ébullition 217-230°, elle contenait 53,31 O/OCl.

3° En chauffant 19 grammes d'éther acétylacétique à 100°, je n'ai obtenu, après la chloruration, qu'une seule fraction bouillant à 208-212°.

En terminant, je rappelle encore une fois (1) que je voudrais bien me réserver pour quelque temps le droit de revenir aux essais synthétiques en partant des dérivés chlorés de l'éther acétylacétique, question dont je m'occupais depuis deux années.

Je donnerai, au nom de M. Rjasantzeff, communication d'une note relative à l'action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur les chlorures de succinyle et de phtalyle.

1° D'accord avec MM. Emmert et Friedrich, M. Rjasantzeff a trouvé que le produit de l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle est distillable sans décomposition et, chauffé avec de l'eau de baryte, donne le sel correspondant d'un oxacide.

2° Quant à l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de phtalyle [bouillant à 274° et préparé en partant de l'acide phtalique dont le point de fusion était 203°], les conditions du meilleur rendement, d'après les observations de M. Rjasantzeff, sont les suivantes: premièrement, effectuer la réaction à la température de 40° à 55° en faisant tomber le zinc-éthyle plus ou moins rapidement; et en second lieu, la décomposition du produit de la réaction par l'eau, il est mieux, semble-t-il, de le décomposer dans 1-3 jours. Dans ces conditions, on obtient à peu près 70 O/O de la quantité théorique.

Le produit de cette réaction est un corps bien cristallisé

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 144, rem.

(Wischin l'a décrit comme un corps huileux difficilement cristallisable) il fond à 54° et bout à 250° ; il fond sous une couche d'eau avec les vapeurs de laquelle il est distillable. La composition de ce corps correspond à la formule $C^{12}H^{14}O^2$:

	Trouvé.		Calculé.
C 0/0.....	75.52	75.50	75.78
H 0/0.....	7.83	7.59	7.37

3° La réaction entre le zinc-méthyle et le chlorure de phtalyle donne naissance à un corps qui cristallise en lamelles dont le point de fusion est 68° et celui d'ébullition, 240° [le rendement était à peu près 53 0/0 de la quantité calculée]. Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il distille sans décomposition avec la vapeur d'eau. D'après l'analyse, on doit lui attribuer la formule $C^{10}H^{10}O^2$:

	Trouvé.	Calculé.
C 0/0.....	73.86	74.07
H 0/0.....	6.38	6.17

Ce corps, ainsi que le produit de M. Wischin décrit ci-dessus, ne s'altère pas pendant l'ébullition avec l'eau de baryte. Au contraire, il se dissout dans la potasse bouillante; mais les acides le régénèrent de cette solution.

L'oxydation du corps $C^{10}H^{10}O^2$ à l'aide de la potasse fondante a fourni de l'acide benzoïque fusible à 121° et 47,16 0/0Ag dans le sel d'argent.

Dans le cours de ses expériences, M. Rjasantzeff a réussi à préparer le chlorure de l'acide pyrotartrique fusible à 112° , c'est un liquide mobile, jaunâtre, bouillant à $190-193^{\circ}$. L'eau ne le décompose que lentement.

N° 16. — Sur une base diquinolique; par M. Albert COLSON,

La constitution de la quinine est loin d'être connue; cependant, il y a quelques raisons de croire que cet alcaloïde est l'hydrure d'une base provenant de la soudure de deux molécules de quino-
léine, car le dédoublement de la quinine par les alcalis ne donne ni ammoniacque ni amide, mais exclusivement des bases pyridiques.

L'oxydation de la quinine, faite il y a quelques années par M. Skraup, n'infirme en rien cette opinion que la quinine est une base diquinolique.

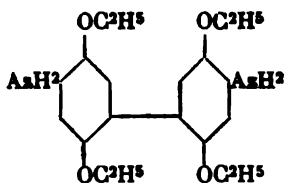
L'acide quininique $C^{14}H^9AzO^3$, obtenu par ce savant, se rattache, en effet, à la para-oxyquinoléine, et l'oxydation fait disparaître

9 atomes de carbone et 1 d'azote, c'est-à-dire les proportions voulues pour former une deuxième molécule de quinoléine.

L'existence de l'acide quininique prouve que la molécule de la quinine n'est pas symétrique; elle n'apprend rien relativement à la position des atomes d'azote, sinon que ces derniers, fussent-ils symétriquement disposés, peuvent, par la fixation de deux molécules d'iodures alcooliques différents, donner naissance à deux corps isomères; aussi n'est-il pas rigoureux de conclure que les deux atomes d'azote ne sont pas symétriquement disposés dans la molécule de la quinine (1), parce que l'on connaît deux iodométhyl-iodoéthylquinines.

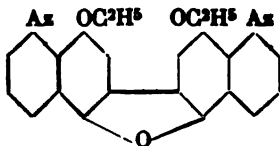
Afin de pénétrer plus avant dans la nature de cet important alcaloïde, je me suis proposé de faire une base diquinolique de constitution connue et de comparer ses réactions à celles de la quinine. C'est cette nouvelle base que je vais décrire.

Base diquinolique : $C^{23}H^{18}Az^2O^3$.—En partant de l'éther diéthylique de l'hydroquinone, on obtient aisément une benzidine tétra-oxéthylée (Nietzki), dont il est utile d'écrire la formule symbolique pour mieux saisir ce qui suit :



En soumettant cette benzidine à la réaction de M. Skraup, j'espérais obtenir une base dont la constitution ne laisserait aucun doute (2). Après de longs tâtonnements demeurés infructueux, j'ai réussi à obtenir une base diquinolique, dioxéthylée, et qui paraît dériver de l'oxydiphénylène.

Cette base a pour symbole :



Préparation.— Pour l'obtenir, je place dans un ballon de 2 à

(1) *Dict. de Wurtz*, suppl., p. 1349.

(2) M. Tournayre, ancien élève de l'École polytechnique, a bien voulu m'aider dans cette première partie de mon travail.

3 litres, 7 grammes de chlorhydrate de benzidine tétra-oxéthylée, 4 grammes d'orthonitrophénol, 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, renfermant un tiers environ d'acide de Nordhausen. Je chauffe avec précaution, et, lorsque la température du mélange devenu homogène atteint 120-125°, j'y introduis 22 à 25 centimètres cubes de glycérine pure; puis j'élève progressivement la température jusqu'à 140-145°. La réaction ne tarde pas à se produire; la température atteint 190°. Après refroidissement, j'ajoute de l'eau froide, je neutralise par du carbonate de sodium et je reprends par l'éther.

L'éther, en agissant sur cette solution, donne une émulsion difficile à détruire : la masse à l'aspect d'un colloïde. Pour détruire l'émulsion, j'ai recours soit à l'action d'un froid prolongé pendant plus de 48 heures, soit à une filtration sous pression réduite.

La solution éthérée, évaporée à sec, donne un résidu solide, jaunâtre, auquel on ajoute de l'eau. On porte cette eau à l'ébullition, et, par un courant de vapeur d'eau, on entraîne un corps solide blanc, d'aspect cotonneux, presque insoluble dans l'eau, dont le poids est environ 0^{rr},5 pour 7 grammes de chlorhydrate de benzidine oxéthylée.

Propriétés. — Ce corps est soluble dans six fois son poids d'acide chlorhydrique étendu, dans dix fois son poids d'alcool à 92 0/0. Sa saveur est faiblement amère. Il fond à 71°5.

Cette base se dépose de sa solution dans l'éther sous la forme de longues aiguilles aplaties, très biréfringentes, qui éteignent la lumière polarisée suivant leur longueur et paraissent être des cristaux uniaxes et positifs.

Cette base verdit fortement le perchlorure de fer concentré; elle donne un chloroplatinate et un chloraurate jaunes.

Sa composition a été établie par l'analyse directe et par la formation et l'analyse du chloroplatinate.

Analyse de la base.

			Théorie pour C ²² H ¹⁰ Az ² O ³ .
Matière.....	0,167	0,228 (1)	"
C 0/0.....	73.65	73.60	72.74
H 0/0.....	4.97	5.06	5.00

Chloroplatinate. — Ce sel prend naissance quand on ajoute du chlorure de platine à la solution chlorhydrique de la base diquino-

(1) Cette deuxième analyse a été faite sur des cristaux déposés d'une solution dans l'éther.

lique. Il est jaune clair, cristallin, soluble dans cinquante fois son poids d'eau bouillante, sans décomposition.

Il donne à l'analyse :

		Théorie.
Platine 0/0.....	24.8	24.4
Chlore 0/0.....	26.7	26.3

Chloraurate. — Le chlorure d'or donne aussi un précipité très abondant avec le chlorhydrate de la base diquinolique. Ce précipité est nacré, jaune foncé, insoluble dans l'eau froide.

Constitution de la base diquinolique. — Pendant la préparation de cette base, il y a saponification partielle de l'éther hydroquinonique et départ d'une molécule d'éther $C^4H^{10}O$. Il se pourrait que les éléments de cette molécule d'éther fussent empruntés à la même molécule d'hydroquinone ; mais un tel fait semble peu probable, attendu que l'acide sulfurique n'enlève jamais les éléments de l'eau à l'hydroquinone, quel que soit le degré de concentration de l'acide.

En tous cas, le mode de formation de cette base diquinolique, jointe à la composition de son sel de platine, ne laisse pas de doute sur son poids moléculaire ni sur les positions occupées par l'hydrogène quinoléique.

N° 17. — Action du sodium sur le cyanure d'éthyle. Synthèse de dérivés pyrroliques : par MM. M. HANRIOT et L. BOUVEAULT.

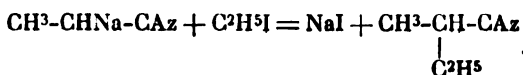
Dans son travail sur le nitrile malonique $CAz-CH^2-CAz$, M. Henry a montré que l'un des atomes d'hydrogène de ce composé pouvait être remplacé par un atome de sodium et que cette propriété du groupe CH^2 était due au voisinage immédiat de deux groupes CAz électronégatifs (*C. R.*, t. 104, p. 1818). Nous nous sommes proposé de rechercher si les nitriles monatomiques, ne possédant qu'un seul groupe CAz, ne jouiraient pas aussi de la propriété de donner avec le sodium des produits de substitution.

Les expériences que nous allons exposer permettent de conclure que l'action du sodium sur les nitriles fournit des dérivés monosodés dans lesquels le sodium est attaché à l'atome de carbone le plus voisin du groupe CAz.

En particulier, si l'on ajoute de petits morceaux de sodium à du cyanure d'éthyle en solution dans l'éther absolu séché sur le sodium, il se dégage un gaz qui est de l'éthane, et il se forme une poudre blanche qui consiste, au moins partiellement, en un dérivé sodé $CH^3-CHNa-CAz$. L'extrême altérabilité de ce composé à

l'air et surtout à l'humidité ne nous a pas permis d'en obtenir des analyses satisfaisantes ; mais nous avons pu démontrer sa présence dans la poudre blanche qui prend naissance dans la réaction. En effet, traite-t-on cette poudre après un lavage à l'éther absolu par l'iodure d'éthyle, le sodium passe à l'état d'iodure de sodium. La distillation fractionnée a permis de retirer des autres produits de la réaction un liquide bouillant à 125° et possédant la composition et les propriétés d'un valéronitrile.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



On démontre ainsi que le sodium s'était substitué dans le groupe CH³ du cyanure d'éthyle, car, si le dérivé sodé eût eu pour formule CH³Na-CH²-CAz, le dérivé éthyly correspondant eût été le valéronitrile normal CH³-CH²-CH²-CH²-CAz, qui est connu et qui bout à 140°.

Pour mener à bien ces recherches et celles qui vont suivre, nous avons été conduits à préparer une assez grande quantité de cyanure d'éthyle, et nous avons modifié le procédé de purification donné en 1869 par M. A. Gautier.

Purification du cyanure d'éthyle. — Le liquide brut, préparé par distillation sèche du mélange de cyanure et d'éthylsulfate de potassium, est rectifié avec une colonne Lebel-Henninger à 5 boules.

Les portions passant au-dessous de 75° sont rejetées ; elles contiennent presque exclusivement de l'éther et de l'acide cyanhydrique, puis on recueille les deux portions 75-85° et 85-92°. Dès qu'on a dépassé 92°, on arrête la distillation et l'on traite, après refroidissement, le résidu de la distillation par l'anhydride phosphorique. Après une demi-journée de contact, le liquide est distillé au bain de chlorure de calcium ; le liquide qui passe est du cyanure d'éthyle à peu près pur. On le rectifie et l'on prend la portion qui passe entre 96 et 98°.

Quant à la portion 75-85° de la première distillation, on la traite par une solution concentrée de chlorure de calcium dans l'eau ; on sépare la couche insoluble qu'on sèche sur le chlorure de calcium sec, et on la joint, après l'avoir distillée, à la fraction suivante. On rectifie leur mélange comme devant, et l'on joint ce qui passe au-dessous de 92° à de nouveau produit brut, tandis que le résidu séché sur l'anhydride phosphorique donne une nouvelle quantité de cyanure d'éthyle.

On obtient 15 0/0 du poids du sulfovinat employé, tandis que les méthodes anciennes ne donnaient qu'un rendement de 9 à 10 0/0.

Action du sodium sur le cyanure d'éthyle. — Le propionitrile, dissous dans 3 fois son poids d'éther absolu et additionné de sodium, s'attaque à froid, mais le mélange s'échauffe et ne tarde pas à entrer en ébullition. La réaction s'arrête bien avant que la quantité de sodium ajoutée ne corresponde au remplacement d'un atome d'hydrogène du propionitrile. Il se dégage un peu d'hydrogène et beaucoup d'éthane, et il se dépose un corps blanc renfermant du sodium. Nous avons lavé ce composé par décantation avec de l'éther absolu, puis nous l'avons traité par l'iodure d'éthyle. Il s'établit une réaction assez vive, que l'on termine en chauffant le mélange au bain-marie pendant plusieurs heures. Au bout de ce temps, tout le sodium est passé à l'état d'iodure de sodium; on ajoute de l'eau qui dissout ce dernier, on sépare la couche insoluble dans l'eau, on la lave successivement à l'acide chlorhydrique concentré, puis à la potasse étendue et enfin à l'eau; on la sèche et on la rectifie.

Il passe successivement de l'éther, de l'iodure d'éthyle, du cyanure d'éthyle, un liquide bouillant à 125° et un autre liquide bouillant à 195°.

En outre, l'éther dans lequel on a fait réagir le sodium sur le cyanure d'éthyle et l'éther de lavage soumis à la rectification, redonnent du cyanure d'éthyle et un corps très bien cristallisé fondant à 48°.

Ayant reconnu que l'éther participait à la réaction, puisqu'il se dégageait de grandes quantités d'éthane, et voulant employer un dissolvant inerte, nous nous sommes également servis de benzine.

La réaction est presque nulle à froid; elle marche, au contraire, parfaitement à chaud, et si l'on a soin d'employer une quantité de sodium au plus égale à la moitié de celle qui correspondrait au remplacement d'un atome d'hydrogène, le sodium se transforme complètement en dérivé sodé. Il ne se dégage que de l'hydrogène. On reconnaît que la réaction est terminée quand tout le corps solide tombe au fond du ballon. Si l'on répète le reste de l'opération comme ci-devant, la rectification finale ne donne plus de corps bouillant à 125°, mais uniquement le liquide bouillant à 195°.

Nous voyons donc que le dérivé sodé qui prend naissance dans la benzine chaude, n'est pas identique à celui qui se forme dans l'éther à froid; il subit, d'une manière complète, une polymérisa-

tion qui ne se produisait qu'incomplètement à froid, et sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Valéronitrile (méthyléthylacétonitrile). — C'est un liquide bouillant à 125° de densité à 0°. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

		C ¹⁴ H ¹⁴ Az.
C.....	72.01	72.29
H.....	10.91	10.84
Az.....	17.81	16.87

Sa densité de vapeur, prise par la méthode de Meyer, conduit au poids moléculaire 85,5 (théorie 85). Sa densité à l'état liquide est $d_0 = 0,8061$.

Ce corps doit être le nitrile de l'acide valérique actif; nous l'avons transformé en acide et comptons l'identifier avec ce composé par l'étude de quelques sels.

Liquide bouillant à 195°. — Ce corps, qui accompagne le valéronitrile, renferme de l'oxygène; il a donné à l'analyse les nombres suivants :

		C ¹⁴ H ¹⁴ AzO.
C.....	67.97	69.06
H.....	9.45	9.36
Az.....	10.05	10.08

Sa densité de vapeur, prise par la méthode Meyer, conduit au poids moléculaire 135,5 (théorie 139).

Sa densité à 0° est 0,9428.

La présence de l'oxygène dans un produit préparé de cette manière était très imprévue; dans l'espoir d'éclaircir cette question, nous avons répété la réaction en remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle.

Triméthylpyrolone. — Comme son homologue supérieur, l'iodure de méthyle réagit sur le dérivé sodé du cyanure d'éthyle, mais beaucoup plus violemment. Pour que la réaction ne soit pas explosive, il faut ajouter l'iodure de méthyle par petites quantités au dérivé sodé recouvert d'une couche d'éther.

Le produit de la réaction, traité comme si l'on avait employé de l'iodure d'éthyle, consiste exclusivement en un corps bouillant à 175°, de formule brute C⁷H⁴AzO.

		C ⁷ H ⁴ AzO.
C.....	67.3	67.2
H.....	9.3	8.8
Az.....	11.43	11.2

Sa densité de vapeur, prise par la méthode d'Hofmann, a donné comme poids moléculaire 121 (théorie 125).

Sa densité à 0° est 0,9451.

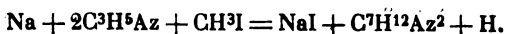
Ce corps est l'homologue inférieur du corps bouillant à 195°, ce qui montre qu'il en diffère seulement par le remplacement d'un seul groupe C^2H^5 par un groupe CH^3 .

Dans l'intention de nous rendre compte si la présence de l'éther n'était pas cause de la présence de l'oxygène dans la molécule (il se dégage de grandes quantités d'éthane pendant la formation du dérivé sodé), nous avons substitué à ce dissolvant la benzine.

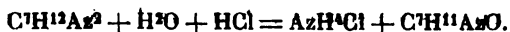
Quand le produit de l'action du sodium sur le cyanure d'éthyle est traité, au sein même de la benzine sèche, par l'iodure de méthyle, la réaction est assez vive et rapidement terminée. Le sodium est transformé en NaI qu'on sépare par filtration à la trompe; le liquide est ensuite fractionné. On n'obtient ainsi qu'un liquide bouillant à haute température et pas de liquide bouillant à 175°. Mais, au contact de l'acide chlorhydrique, les portions supérieures se décomposent en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque (au point de se prendre en masse) et une huile qui, après séparation, dessiccation et distillation, a été reconnue identique au corps bouillant à 175°.

Nous avons alors expliqué la présence de l'oxygène dans la molécule en admettant que le corps bouillant à haute température, primitivement obtenu, contenait un groupe AzH , que l'acide chlorhydrique remplaçait par un atome d'oxygène, avec séparation de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les portions supérieures devaient donc avoir pour formule $C^7H^{12}Az^2$. Or, une équation très simple rend compte de la formation de ce corps en partant du cyanure d'éthyle, du sodium et de l'iodure de méthyle :



On a ensuite la réaction suivante :



Sous quelle forme se trouvait l'oxygène dans la molécule du corps à 175° ? Pour savoir si l'oxygène ne s'y trouvait pas sous forme de carbonyle, nous l'avons traité, selon la méthode classique, par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium. Nous avons démontré la présence d'un carbonyle en préparant de cette manière une hydrazone bien cristallisée en prismes groupés en étoiles et fondant à 80°.

Nous connaissions de plus, dans la molécule, l'existence de trois groupes méthyle, deux appartenant aux deux molécules de cyanure d'éthyle qui entrent dans la réaction; le troisième provenant de l'iodure de méthyle.

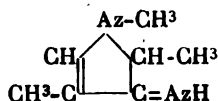
Enfin, notre composé, qui est un corps neutre, doit être non saturé, car il fixe l'acide iodhydrique, en donnant un produit en cristaux jaunâtres que les dissolvants décomposent immédiatement en mettant de l'iode en liberté. Ce corps, extrêmement altérable, n'a pu être analysé, mais on a pu déterminer très exactement qu'il se formait par l'absorption d'une molécule d'acide iodhydrique pour une molécule du corps $C^7H^{11}AzO$.

Il ne reste plus qu'à examiner sous quelle forme l'azote est entré dans la molécule de ce corps. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, ce composé n'est pas un nitrile; la potasse alcoolique bouillante ne l'attaque qu'à la longue, ce qui empêche en même temps d'admettre qu'il soit une imide ou une amide; étant neutre, il ne peut avoir la fonction amine ou imide. L'azote est donc contenu dans le noyau même de la molécule.

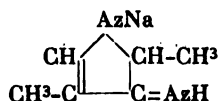
C'est ce qui nous a conduits à admettre une constitution cyclique et à proposer pour ce corps la formule :



à laquelle correspond, pour le liquide obtenu avant l'action de l'acide chlorhydrique, la formule :

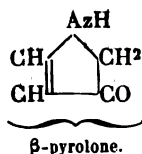


et pour le dérivé sodé polymérisé du cyanure d'éthyle, la formule :



On peut encore voir dans cette formule les vestiges des deux molécules du cyanure d'éthyle qui ont servi à former la molécule qu'elle représente.

Nous donnerons au nouveau noyau, dont dérive le corps $C^7H^{11}AzO$, le nom de β -pyrolone

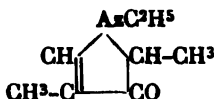


pour rappeler les rapports étroits qu'il a avec le pyrrol. Nous ferons

remarquer que cette terminaison *one* a déjà été employée dans des cas analogues (pyridone, pyrazolone, etc.).

Pour être désigné sans ambiguïté, notre corps devra porter le nom de *Az-méthyl- $\alpha\beta$ -diméthyl- β -pyrolone*. Nous nous conformons ainsi à la nomenclature qui est admise pour les noyaux similaires.

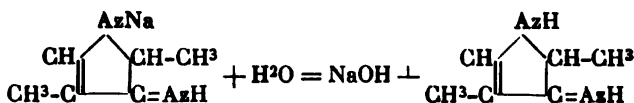
Diméthyléthylpyrolone. — Le corps bouillant à 195° ne diffèrait du corps que nous venons d'étudier que par le remplacement d'un groupe CH^3 par un groupe C^2H^5 ; il a donc pour constitution :



Comme son homologue inférieur, il donne une hydrazone qui forme des cristaux incolores fondant à 95°.

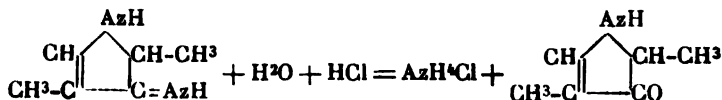
Diméthylpyrolonimide. — L'éther de lavage du dérivé sodé du cyanure d'éthyle renferme un corps solide et cristallisé, fusible à 48°, que nous avons signalé dans une première communication à la Société (*Bull.*, t. 49, p. 242). Ce corps a été, depuis, préparé par M. E. von Meyer, par l'action de l'eau sur le dérivé sodé (*Journ. prakt. Chem.*, t. 39, p. 411 et *Bull.* t., 50, p. 294). Il en a fait l'analyse et a trouvé qu'il répondait à la formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^2$ qui en fait un polymère du cyanure d'éthyle. M. von Meyer l'a nommé *dimoleculares cyanathyl*.

Sa constitution découle immédiatement de celle que nous avons admise pour le dérivé sodé



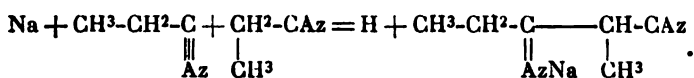
Diméthylpyrolone. — Nous avons eu l'idée de traiter directement, par l'acide chlorhydrique, le dérivé sodé obtenu dans la benzine, dans l'espoir d'obtenir l'homologue inférieur des liquides bouillant à 195 et à 175°. Nous avons réussi et nous avons obtenu un liquide bouillant à 193°,5, donnant, comme les précédents, une hydrazone qui fond à 81°. Sa densité à 0° est 0,9728.

Ce corps est certainement identique avec un liquide bouillant entre 185 et 191°, qui a été obtenu par M. de Meyer en décomposant par l'acide chlorhydrique le corps précédent fusible à 48°.

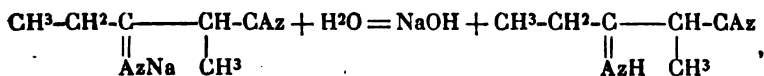


M. von Meyer, qui a étudié la constitution du corps fusible à 48°, a admis, pour les faits qu'il a observés, une explication très différente de celle que nous avons proposée.

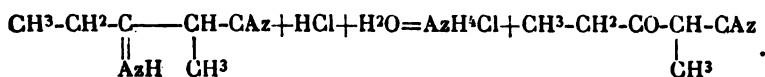
Il admet qu'en présence du sodium, le cyanure d'éthyle se polymérise en produisant une sorte d'aldolisation :



Ce dérivé sodé, décomposé par l'eau, fournit le *dimolécules cyanéthyl*

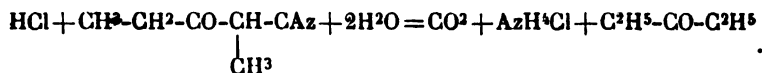


que l'acide chlorhydrique décompose d'après l'équation :



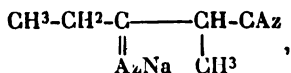
On voit donc que, d'après M. E. de Meyer, le liquide bouillant à 193°,5 serait l' α -propionyl-propionitrile.

Cette hypothèse est appuyée par ce fait que l'acide chlorhydrique concentré, en tube scellé et à la température de 150°, transforme ce corps en acide carbonique, diéthylcarbonyle et chlorhydrate d'ammoniaque :

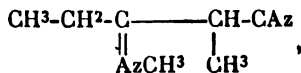


Nous ferons remarquer que nos expériences ne nous permettent pas d'admettre, pour les homologues supérieurs de ce corps, la fonction nitrile. Rien d'étonnant, d'ailleurs, à ce que l'acide chlorhydrique, dans des conditions semblables, rompe une chaîne aussi fragile que la chaîne pyrrolique, contenant encore un groupe AzH non substitué.

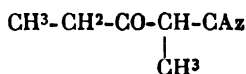
Nous ferons, d'ailleurs, à la formule de M. von Meyer, une objection plus grave. Si le dérivé sodé a pour formule



le produit obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur ce corps sera :



que l'acide chlorhydrique décomposera en méthylamine et



c'est-à-dire à nouveau le corps bouillant à 193°,5. La formule de M. von Meyer conduit donc à ce résultat que, quel que soit l'iodure alcoolique employé, le produit final du traitement sera le chlorhydrate d'amine correspondant et toujours le même corps, l' α -propionylpropionitrile.

C'est ce que nos expériences contredisent formellement, puisque l'acide chlorhydrique, l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle nous ont donné trois corps différents.

Les propriétés et les analyses de ces trois corps, les points de fusion de leurs hydrazones, qui fondent respectivement à 81°, 73 et 95° ne nous permettent pas de les confondre.

Nous nous proposons, pour établir d'une manière indiscutable les formules de constitution que nous avons proposées, d'oxyder les groupes CH^3 qui se trouvent dans la molécule, et de les convertir en dérivés du pyrrol par l'action des réducteurs.

N° 18. — Sur une nouvelle ptomaine, et sur une méthode d'analyse des alcaloïdes ; par M. A. M. DELEZINIER.

Nous avons réussi à obtenir, en quantité relativement grande, l'alcaloïde, signalé en 1879 par M. Brouardel, comme donnant les réactions chimiques et physiologiques de la vératrine. Cet alcaloïde ne présente cette analogie de réactions qu'au contact de l'air.

Quelle que soit la méthode d'extraction employée, toutes les opérations doivent s'effectuer dans un gaz inerte, à partir au moins du moment où le liquide contiendra d'une manière approximative, un centigramme d'alcaloïde par litre. Les réactifs seront préparés et conservés à l'abri de l'air.

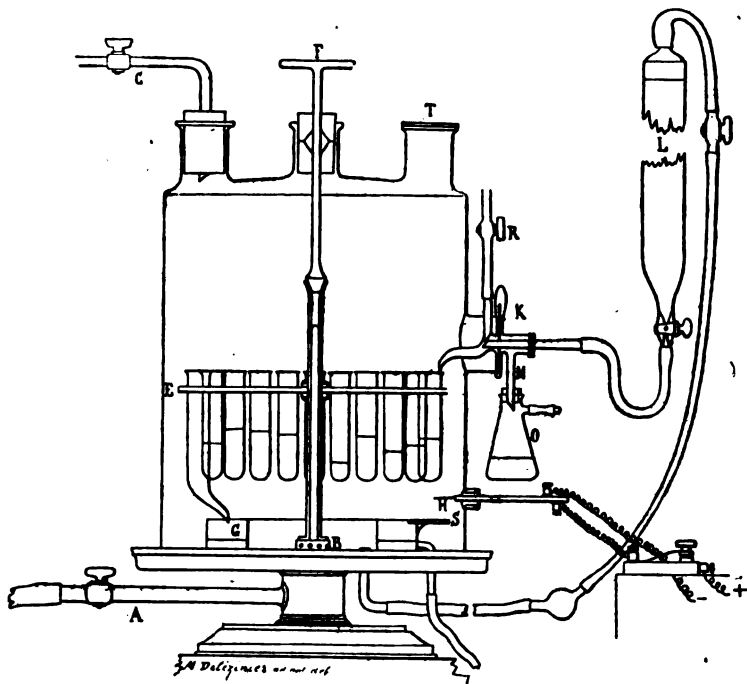
L'appareil, destiné à l'étude des réactions colorées, et que nous citerons comme application de la méthode, constitue un laboratoire d'analyse à l'abri de l'air.

Le gaz inerte (azote) arrive par le tube A (fig. ci-2) dans une cloche à quatre tubulures, et y pénètre par les trous B ; il en sort en C aspiré par une trompe, qui permet de faire le vide dans l'appareil.

Les tubes à essai, au nombre de vingt, sont disposés en cercle sur la plate-forme E, à laquelle une tige F permet d'imprimer un mouvement de rotation. Le 20° tube, à gauche de la figure, est ou-

vert par en bas, et laisse écouler les liquides dans un évier annulaire G qui communique avec le dehors. Un fil de platine H, qu'on peut avancer sous l'un des tubes, permet d'en faire bouillir le contenu à l'aide de la chaleur que produit dans le fil le passage d'un courant.

On fait le vide dans l'appareil; on le remplit d'azote à plusieurs reprises, en le chauffant pendant l'appel de gaz. L'appareil étant plein d'azote et la trompe arrêtée, on introduit par l'ouverture K le



tube amenant le liquide alcaloïdique de la burette L où il est à l'abri de l'air. On laisse échapper au-dessus du tube M les premières gouttes de liquide, puis, ouvrant l'obturateur vertical K, on introduit le tube de la burette à travers l'ouverture dont cet obturateur est percé, ouverture que le tube emplit exactement. On a dû, quelques secondes avant, faire dilater le gaz intérieur à l'aide du courant H, afin que la petite quantité d'azote qui s'échappe pendant l'introduction du tube empêche l'entrée de l'air. Tournant alors la clef F, on met dans chaque tube la quantité voulue de liquide. Après avoir retiré le tube de la burette, on amène le tube à essai n° 20

sous l'orifice d'écoulement, ce qui permet de laver cette partie de l'appareil avec de l'eau distillée bouillie venant de R. La même série d'opérations se répète pour chaque réactif, contenu dans une burette spéciale; on place l'œil en T pour juger de la coloration. Un fond S en porcelaine permet d'apprécier les changements de teinte.

Le corps étudié par M. Brouardel, et dont nous avons pu faire de nombreuses analyses, nous a donné les chiffres suivants :

C	89.41
H	7.3
Az	3.03
	99.74

pour 100. En calculant pour un atome d'azote, on obtient la formule $C^{32}H^{31}Az$, qui présente cette remarquable particularité de ne différer de la cévadine $C^{32}H^{49}AzO^9$ que par de l'eau, $9H^2O$.

Cet alcaloïde est un liquide huileux, presque incolore, d'une odeur rappelant celle de l'aubépine; très peu soluble dans l'eau, il l'est en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le toluène et la benzine. Doué d'une extrême oxydabilité, il forme des sels bien définis, mais d'une extraordinaire déliquescence. Ce corps semble être une amine de la forme $\left. \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right\} Az$. Les sels, en solution étendue, et à l'abri de l'oxydation, donnent des spectres d'absorption différents de ceux que fournissent, dans les mêmes conditions, les sels de cévadine.

N° 19. — Sur un nouvel acide de l'étain; par M. W. SPRING.

Les combinaisons oxygénées de l'étain connues jusqu'à présent, sont au nombre de deux seulement : l'oxyde stanneux, SnO , et l'oxyde ou l'anhydride stannique, SnO^2 . Des hydrates, ou acides, plus ou moins riches en eau, correspondent à ces corps. Il est inutile de les mentionner ici.

Ces combinaisons ont fait considérer l'étain comme un élément tétravalent; le système périodique des éléments l'a même rangé dans la famille du carbone. Cependant, on doit en convenir, l'analogie de l'étain avec le carbone ne se montre guère que dans ses combinaisons avec certains métalloïdes. Il est plus probable que l'étain est un élément de transition dont le caractère chimique se modifie avec la nature et avec la proportion des autres corps auxquels il se trouve combiné.

Ce qui me paraît fournir un appui à cette opinion, c'est l'existence d'une combinaison, non encore signalée, répondant à la formule $H^2Sn^2O^7$; elle est du type de l'acide disulfurique, $H^2S^2O^7$, ou de l'acide dichromique, $H^2Cr^2O^7$ et elle rapproche, par conséquent, l'étain du soufre et de ses analogues.

Voici comment se forme cette combinaison nouvelle.

Une solution saturée de chlorure stanneux ($SnCl^2$) dans de l'eau contenant assez d'acide chlorhydrique pour empêcher la décomposition du sel, est traitée, à la température ordinaire, par un excès de bioxyde de baryum pur ($BaO^2, 6H^2O$) obtenu par précipitation de l'eau oxygénée par de l'eau de baryte.

On obtient un liquide trouble qui ne devient limpide ni par le repos, ni par la filtration; le composé d'étain s'y trouve à l'état colloïdal. On élimine le chlorure de baryum formé par la dialyse. Lorsqu'on ne peut plus constater le passage de chlorure de baryum, par la membrane du dialyseur, à l'aide de l'acide sulfurique et de l'azotate d'argent ⁽¹⁾, on évapore le contenu du dialyseur au bain-marie.

Le liquide se prend en gelée blanche, trouble, quand l'évaporation est assez avancée et l'on obtient finalement une masse blanche. C'est l'acide en question. En effet l'analyse conduit aux résultats que voici :

	Trouvé.	Calculé pour $H^2Sn^2O^7$.
Sn	67.33	67.40
H^2O	5.40	5.14
O	27.16	27.46
	99.89	100.00

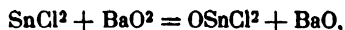
Je crois utile de dire que le dosage de l'eau et de l'oxygène a été fait directement, et non par différence c'est-à-dire par la calcination de la matière à analyser. Pour cela on a traité une première prise d'essai par un courant d'air sec dans une nacelle en porcelaine que l'on pouvait chauffer au rouge dans un tube en verre. La vapeur d'eau dégagée était recueillie dans un tube à chlorure de calcium pesé. Une autre prise d'essai a été traitée, dans les mêmes conditions, par un courant d'hydrogène pur, dépouillé de toute trace d'oxygène par son passage par un tube rougi renfermant de la mousse de platine et desséché ensuite. Le poids de l'eau recueillie cette fois

(1) Le résultat a été atteint au bout d'environ trois mois, pour près de 10 grammes de matières, en remplaçant, chaque jour, l'eau dans laquelle la diffusion s'opérait.

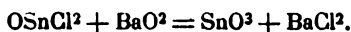
est le poids de l'eau fournie par la substance augmenté de celle qui provenait de la réduction. Un calcul facile permet de conclure alors à la proportion d'oxygène. Comme contrôle, on a dans la nacelle, le poids de l'étain réduit.

On doit donc regarder comme démontrée l'existence d'un dérivé oxygéné de l'étain, répondant à la formule SnO^3 , qui jouit de la propriété de rester combiné, à 100° , avec de l'eau dans la proportion voulue par la formule $2\text{SnO}^3, \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{O}^2\text{Sn}^2\text{O}^7$.

La réaction du chlorure stanneux et du bioxyde de baryum se passe probablement en deux phases : la première conduisant à un oxychlorure selon :



et la seconde, à l'anhydride *hyperstannique* SnO^3



La baryte formée dans la première phase serait détruite par l'acide chlorhydrique libre de la solution du chlorure stanneux employée. Cette explication n'est qu'une hypothèse que je me permets d'émettre provisoirement. Il sera intéressant d'en vérifier l'exactitude et aussi d'étudier l'action du chlorure stannique, SnCl^4 , sur le bioxyde de baryum, action qui pourrait conduire à Sn^2O^7 . Ce petit travail n'est donc pas achevé ; si je me suis permis d'en communiquer les résultats acquis aujourd'hui à la Société chimique, c'est que l'existence du corps SnO^3 m'a paru présenter un certain intérêt. Je me propose, au surplus, d'étudier d'une façon générale, l'action des chlorures sur le bioxyde de baryum, car on peut s'attendre, d'après ce qui précède, à des réactions plus nettes que celles que l'on a obtenues en suroxydant certains oxydes par l'eau oxygénée.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la composition de la liqueur de Wackenroder et sur le mode de formation des produits qui y sont contenus; H. DEBUS (Lieb. Ann. chem., 244, p. 76 à 189). — On donne le nom de liqueur de Wackenroder à la

solution aqueuse d'acide sulfureux que l'on a traitée par l'hydrogène sulfuré. La composition de cette liqueur a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, dont les résultats contradictoires nécessitaient un nouvel examen. L'existence de l'acide pentathionique dans cette solution a été niée par divers auteurs, notamment par M. Spring, qui admet que cet acide représente une solution de soufre dans l'acide tétrathionique. M. Lewes a cependant, il y a quelques années, préparé les pentathionates de baryum et de potassium bien cristallisés, quoique se décomposant facilement par une nouvelle cristallisation.

Pour préparer la liqueur de Wackenroder, on fait passer pendant deux ou trois heures un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution saturée d'acide sulfureux (480^{cc}) refroidie à 0°. On abandonne la solution à elle-même pendant un ou deux jours dans l'obscurité, puis on recommence le traitement par l'hydrogène sulfuré; on renouvelle ces opérations jusqu'à destruction complète de l'acide sulfureux, ce qui exige dix à quinze jours. La liqueur ainsi obtenue constitue une émulsion opaque sous une grande épaisseur, qui s'éclaircit quand on la chauffe pour redevenir opaque par le refroidissement. Elle contient du soufre en suspension, dont une partie passe à travers les filtres.

Les recherches de l'auteur montrent que cette solution renferme des gouttelettes de soufre mou en suspension, du soufre dissous à l'état colloïdal, de l'acide sulfurique, les acides trithionique, tétrathionique et pentathionique, enfin des acides polythioniques plus élevés, sans doute un acide hexathionique.

SOUFRE COLLOÏDAL. — Évaporée au bain-marie ou dans le vide sur des fragments de potasse caustique, la solution se recouvre d'une pellicule de soufre et laisse déposer du soufre visqueux. Après évaporation des deux tiers de la solution, celle-ci est éclaircie, quoique conservant par réflexion un aspect opalescent. Elle renferme alors beaucoup de soufre dissous à l'état colloïdal : l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium et d'autres sels y produisent un abondant précipité de soufre. Ce soufre se dépose spontanément à la longue; la dilution avec de l'eau retarde ce dépôt, la présence de l'acide sulfureux le facilite. Il n'est pas diffusible et se coagule lorsqu'on dialyse la solution. Précipité, il est soluble dans l'eau; l'alcool lui fait perdre cette solubilité.

Quant au soufre qui s'est déposé pendant l'évaporation, il est en grumeaux cireux jaunes, de consistance glutineuse; quelquefois il est oléagineux. Il forme avec l'eau une émulsion qui traverse les filtres et qui présente sous le microscope des *gouttelettes* de soufre.

Cette émulsion n'est pas clarifiée lorsqu'on l'agite avec du chloroforme ou du sulfure de carbone. Le soufre colloïdal qui accompagne ce soufre liquide l'empêche de se réunir; et maintient l'émulsion comme la gomme ou l'albumine maintiennent l'émulsion de l'huile avec l'eau.

PENTATHIONATE DE POTASSIUM. — La liqueur de Wackenroder ne renferme plus de soufre dissous lorsque sa densité a atteint 1,32 par évaporation. On admet qu'elle constitue alors l'acide pentathionique. Après avoir rappelé les travaux antérieurs à cet égard, l'auteur consigne ses expériences relatives à la préparation du pentathionate de potassium. Comme ce sel est très instable en présence de potasse en excès, il faut éviter avec soin que cet excès se produise. Il faut donc procéder par une saturation incomplète ou, ce qui est bien préférable, traiter la liqueur acide par l'acétate de potassium. Pour 100 centimètres cubes de liqueur de Wackenroder de 1,343 de densité, l'auteur emploie 39 grammes d'acétate de potassium fondu (au lieu de 46 qu'exigerait la quantité d'acide présumée).

Cet acétate, dissous dans une petite quantité d'eau et additionné de quelques gouttes d'acide acétique, est ajouté à la liqueur acide et le mélange abandonné à cristallisation. Le résidu salin est ensuite soumis à une nouvelle cristallisation dans quatre fois leur poids d'eau additionnée de 1 0/0 d'acide sulfurique; la solution ne doit pas atteindre 50° (il ne se sépare que fort peu de soufre). Après quelques jours, il se sépare des prismes de *tétrathionate* et des tables hexagonales volumineuses de *pentathionate de potassium* $2S_5O_6K^2 + 3H_2O$.

Les cristaux de pentathionate s'altèrent à la longue et se convertissent en une bouillie jaune; mais, si on les pulvérise, les lave à l'alcool et les sèche dans le vide, cette décomposition n'a pas lieu; elle est due à l'eau d'interposition. Le pentathionate de potassium est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse se décompose lentement en abandonnant du soufre; les acides chlorhydrique et sulfurique empêchent cette décomposition. Voici les principales réactions des pentathionates :

Azotate d'argent ammoniacal. — Coloration brune, puis précipité noir, ce qui n'a pas lieu avec les tri- et les tétrathionates. — **Potasse** : dépôt immédiat et abondant de soufre. — **Ammoniaque** : trouble après quelques minutes. L'acide chlorhydrique, les sels ferriques, de plomb, de cuivre, de cobalt, de zinc, ne produisent pas de réaction à froid. — **Nitrate mercurique** : précipité jaune (les tri- et tétrathionates donnent un précipité noir).

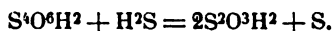
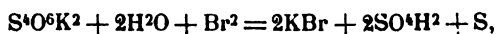
Les pentathionates de zinc et de cuivre ont été préparés par l'action des acétates correspondants sur la liqueur de Wackenroder. Le premier n'a pas été obtenu pur. Le second $\text{S}^5\text{O}^6\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{O}$ cristallise en petits prismes bleus.

HEXATHIONATE DE POTASSIUM. — Les eaux-mères acides des tétrathionates, neutralisées par l'acétate de potassium, fournissent des croûtes mamelonnées jaunâtres, qui paraissent constituer l'hexathionate $\text{S}^6\text{O}^6\text{K}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$, mais ce sel n'a pu être obtenu tout à fait pur. Sa solution est très altérable et abandonne du soufre par l'évaporation à froid.

GENÈSE DES ACIDES CONTENUS DANS LA LIQUEUR DE WACKENRODER. — L'auteur entre dans des détails très circonstanciés sur les conditions dans lesquelles se forment les acides polythioniques, celles dans lesquelles ils se décomposent, les relations entre eux, etc. Nous ne pouvons ici qu'indiquer les points principaux sur lesquels il insiste.

Action de l'eau sur les polythionates. — Le pentathionate en solution aqueuse se décompose peu à peu en tétrathionate et soufre. Le tétrathionate de son côté, se dédouble à la longue en trithionate et pentathionate. Enfin, le trithionate fournit du sulfate, de l'acide sulfureux et du soufre. Ce dernier reste en partie dissous et régénère des acides polythioniques supérieurs. Il s'établit donc un état d'équilibre. La décomposition des pentathionates est retardée par la présence du tétrathionate et réciproquement.

Préparation de l'acide pentathionique par l'acide tétrathionique. — Toute réaction des tétrathionates, qui met du soufre en liberté, donne naissance à de l'acide pentathionique. Telle est l'action du brome et de l'hydrogène sulfuré :

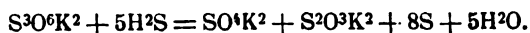


Dans ce dernier cas, l'acide hyposulfureux lui-même fournit du soufre par sa décomposition, et on peut admettre même qu'il se transforme par polymérisation en acide pentathionique :



Un excès d'hydrogène sulfuré décompose l'acide pentathionique en eau et soufre. L'acide trithionique se comporte à peu près comme l'acide tétrathionique.

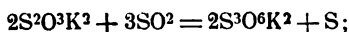
Avec les trithionates, on a l'équation :



Action de l'acide sulfureux. — L'acide pentathionique est par-

tiellement décomposé par l'acide sulfureux en excès, en acide tri- et tétrathionique. Avec les pentathionates, la décomposition est complète, et il ne se forme que de l'hyposulfite avec du trithionate. La liqueur de Wackenroder ne doit donc pas renfermer d'acide sulfureux en excès. Si on la sature de ce gaz, puis par le carbonate de baryum, on n'obtient que du sulfite, de l'hyposulfite et du trithionate de baryum.

L'acide sulfureux en excès décompose l'hyposulfite de potassium en donnant du sulfite et de l'acide hyposulfureux stable en présence de l'acide sulfureux en excès et qui représente une solution de soufre dans ce dernier. Si l'acide sulfureux n'est pas en excès, il se forme du trithionate d'après l'équation connue :

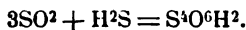


mais une partie du soufre mis en liberté se dissout pour former les acides tri- tétra- et pentathionique :



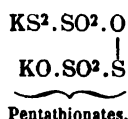
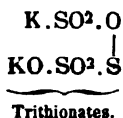
En traitant le chlorure de soufre par l'acide sulfureux, celui-ci dissout le soufre mis en liberté par l'action de l'eau, et la solution jaune fournit les acides polythioniques. Ceux-ci, en général, résultent d'une action réciproque de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre à l'état naissant.

Production de la liqueur de Wackenroder.—Il ne se forme que peu d'acide pentathionique si l'on sature, d'un coup, complètement d'hydrogène sulfuré, une solution d'acide sulfureux. Mais le rendement est beaucoup plus fort si l'on interrompt le passage de l'hydrogène sulfuré lorsque la saturation est environ à moitié, puis qu'on la répète le lendemain. Enfin, si l'on opère sur une quantité plus considérable d'acide sulfureux, et qu'on interrompe plusieurs fois le passage de l'hydrogène sulfuré, de manière que l'opération dure huit jours, le rendement de l'acide pentathionique est maximum. Dans ces trois cas, la teneur de la solution en acide tétrathionique est la même; sa formation est donc indépendante de celle de l'acide pentathionique et s'explique par l'équation :



L'hydrogène sulfuré réagit ensuite lentement sur cet acide tétrathionique, comme on l'a vu plus haut, pour donner l'acide pentathionique. Les proportions relatives des divers acides polythioniques contenus dans la liqueur dépendent des vitesses avec lesquelles s'accomplissent les réactions diverses et les réactions inverses qui ont été indiquées.

Formules des polythionates. — L'auteur, d'après des considérations que nous ne pouvons développer ici, représente ces sels par les formules :



ED. W.

Sur un sulfate basique d'aluminium; C. BETTINGER (*Lieb. Ann. Ch.*, **244**, p. 224). — L'auteur a obtenu ce sel, $\text{SO}^3.\text{Al}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$, en évaporant à sec, à la température ordinaire, une solution de sulfate neutre additionnée de chlorure de sodium et reprenant le résidu par l'eau. Il se produit plus facilement lorsqu'on chauffe en tubes scellés à 130-140°, et se dépose alors sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, peu soluble dans l'acide chlorhydrique chaud. Ce sel ne perd que $2\text{H}^2\text{O}$ au rouge sombre.

ED. W.

Sur le degré inférieur de combinaison de l'argent; O. VON DER PFORDTEN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2288). — L'auteur poursuit ses recherches antérieures (*Ibid.*, t. **20**, p. 1458 et 3375; *Bull.*, t. **48**, p. 258, et t. **49**, p. 483) et répond aux critiques formulées à leur sujet par M. Friedheim (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 309; *Bull.*, t. **49**, p. 201 et 936); il a été conduit à regarder comme un *hydrate d'argent* le corps qu'il croyait être un oxyde argenteux.

Préparation de l'hydrate d'argent noir. — On se sert de la réaction par l'acide tartrique, comme il a été expliqué. Lorsque le produit noir a subi des lavages à la soude et à l'ammoniaque alcooliques, il est parfaitement exempt de matières organiques, mais il renferme toujours des quantités variables d'argent métallique provenant d'une altération. Si, au contraire, le corps noir n'a subi aucun lavage alcalin, il est inaltéré, mais toujours souillé d'un peu de matières organiques. Comme on ne parvient pas à mieux purifier la matière soumise à l'analyse, l'auteur discute les analyses des deux variétés de produits; il en conclut que la substance, à l'état de pureté, serait constituée par l'union de quatre atomes d'argent, soit 96 0/0, avec une molécule d'eau soit 4 0/0: ce serait un *hydrate d'argent* $\text{Ag}^4.\text{H}^2\text{O}$. L'action oxydante du permanganate confirme quantitativement cette composition.

Il y a lieu de compléter ou de modifier, ainsi qu'il suit, ce qui a été dit au sujet des réactions de l'hydrate d'argent. Les acides agissent en général sur lui en le déshydratant et laissant de l'argent métallique en éponge. Avec les oxydants, notamment le permanganate, même en solution alcaline, l'oxydation est beaucoup plus facile que pour l'argent métallique. L'eau oxygénée concentrée réagit même à froid.

En somme, le corps réagit toujours comme un composé d'eau et d'argent, jamais comme un composé d'oxyde d'argent. La déshydratation se fait à la température ordinaire par des lavages prolongés à l'eau ou avec des solutions salines indifférentes; elle a lieu très rapidement lorsqu'on chauffe le corps à 110° , lentement à 100° .

Mode de formation et combinaisons de l'hydrate. — Il est probable que tous les précipités noirs, obtenus par réduction des sels d'argent, renferment de l'hydrate d'argent plus ou moins mélangé d'argent anhydre. !

On a vu que l'auteur a obtenu, en réduisant par l'acide phosphoreux des solutions neutres ou ammoniacales d'azotate d'argent, deux corps noirs: l'un, insoluble dans l'ammoniaque, est de l'hydrate d'argent; l'autre, soluble en rouge dans l'ammoniaque, renferme de l'acide phosphorique et détone par la chaleur. Sa solution ammoniacale, traitée par la potasse, précipite de l'hydrate d'argent; le même corps prend encore naissance, lorsque le corps noir phosphoré est soumis à un lavage prolongé à l'eau distillée. L'analyse du corps phosphoré donne 79 0/0 environ d'argent et 16 0/0 d'anhydride phosphorique. Il est possible que ce soit ou un *phosphate argenteux*, ou une combinaison de $\text{Ag}^4\text{H}^2\text{O}$ avec P^2O^5 .

L'acide sulfureux réduit les solutions argentiques tout à fait à la façon de l'acide phosphoreux; il y a lieu de faire agir du bisulfite de sodium sur une solution fortement nitrique de nitrate d'argent. On a ainsi un léger précipité brun, sulfuré, que les alcalis ramènent à l'état d'hydrate noir.

L'auteur n'a pu réussir, par divers procédés, à préparer du chlorure argenteux.

Constitution de l'hydrate. — L'auteur pense que l'espèce nouvelle est suffisamment bien caractérisée, en se fondant sur les points suivants: 1° constance du degré d'hydratation; 2° dédoublement très facile en argent et eau; 3° absence d'amalgamation par trituration avec du mercure; 4° oxydation très facile par le permanganate.

C'est surtout relativement à ces deux derniers points que

M. Friedheim a soulevé des objections; l'auteur s'attache à les réfuter.

Beaucoup de chimistes pourront trouver peu vraisemblable à *priori* l'existence d'un hydrate d'argent. Or, ce corps a été regardé d'abord comme étant un oxyde argenteux Ag^4O . Le fait paraîtra peut-être moins singulier si l'on veut bien remarquer que M. Franke (*Journ. prakt. Chem.* 1887, p. 341) a récemment assigné la constitution $\text{H.P}^4.\text{OH}$ au corps que l'on croyait être un sous-oxyde de phosphore P^4O . Il est possible par analogie que l'hydrate d'argent soit $\text{H.Ag}^4.\text{OH}$.

L. B.

Sur les terres rares à spectres d'absorption; F. KIESEWETTER et G. KRÜSS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2310).

— Les auteurs poursuivent les recherches spectroscopiques de MM. G. Krüss et L. F. Nilson (*Ibid.*, t. 20, p. 2134; *Bull.*, t. 49, p. 121) qui, de l'étude des spectres d'absorption fournis par divers minéraux à terres rares, concluent à la complexité de certains éléments tels que le didyme, l'holmium, l'erbium, le thulium, le samarium.

Yttrotitanite ou keilhauite d'Arendal. — 150 grammes du minéral pulvérisé ont été fondus avec du soufre et du carbonate de sodium employés en excès; on reprit par l'eau et dans la liqueur filtrée on rechercha le germanium suivant la méthode de M. Cl. Winkler; ce métal faisait absolument défaut. La masse épuisée par l'eau fut fondue avec un excès de bisulfate de potassium et reprise par l'eau. La liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique et d'acide oxalique, fournit les oxalates des terres rares. On les calcina, ce qui fournit une poudre blanc-grisâtre, sur laquelle on évapora à plusieurs reprises de l'acide nitrique. On obtint ainsi une solution de tous les nitrates bien exempts d'acide libre.

Cette solution, examinée au spectroscope, fournit des bandes d'absorption dont les plus fortes correspondent au didyme- δ ($\lambda=521,5$), à la terre X- ζ (452), à l'erbium- β (523), à l'X- δ (485), et d'autres plus faibles, correspondant au thulium- α , à l'erbium- α , au didyme- γ , à l'X- β . On remarque une raie très faible, pour $\lambda=539,3$, déjà signalée dans des matières à holmium, et dont l'origine est problématique. Le samarium fait défaut; on a trouvé une trace d'uranium.

Gadolinite de Hittero. — Sur 120 grammes du minéral porphyrisé, on a évaporé à plusieurs reprises de l'acide chlorhydrique concentré; la masse, reprise par l'acide chlorhydrique étendu, fournit une solution qu'on précipite par l'acide oxalique. Les oxalates

donnent à la calcination une terre jaune vif, dont le nitrate en solution bien neutre a été examiné spectroscopiquement.

Le spectre d'absorption est beaucoup plus complexe que celui des terres de la keilhaute : les raies les plus fortes correspondent au didyme- γ (580,3 et 575,3), à l'erbium- β (522,9), à l'X- ζ (452,2); des raies plus faibles sont relatives aux didymes α , δ , ϵ , ι , κ , au thulium- α , à l'erbium- α , aux X- α , β , δ et η , au samarium β . On remarque encore deux raies d'origine problématique : l'une pour $\lambda=589,3$, déjà observée (voir plus haut), l'autre très faible nouvelle, pour $\lambda=605,5$.

Les auteurs donnent ensuite des tableaux relatifs à l'étude spectroscopique des terres de la gadolinite fractionnées en 12 portions.

L. B.

Sur des phosphates, arséniates et vanadates analogues ; J. A. HALL (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 94). — M. Baker a récemment décrit *Ibid.*, t. 47, p. 353; *Bull.*, t. 45, p. 888) des hydrates du vanadate trisodique Na^3VO^4 , cristallisant avec $2\text{H}^2\text{O}$, $10\text{H}^2\text{O}$ et $8\text{H}^2\text{O}$; il fait remarquer qu'on peut obtenir des phosphates ou arséniates possédant des formules correspondantes et des formes cristallines semblables. L'auteur a essayé plus en grand la préparation de quelques-uns de ces sels, il a réussi à analyser des spécimens bien purs. Les vues de M. Baker se trouvent ainsi confirmées.

Arséniate trisodique $\text{Na}^3\text{AsO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$. — On évapore lentement vers 80° une solution de 100 grammes d'arséniate disodique dans 150 centimètres cubes d'une lessive de soude (poids égaux de soude caustique et d'eau). Au bout de 10 heures environ, il s'est déposé des cristaux; on décante rapidement l'eau-mère, on lave les cristaux avec une forte lessive de soude, puis à l'alcool. Il faut conserver les cristaux sous l'alcool ou la benzine, car ils s'effleurissent à l'air et, d'autre part, ils sont détruits par l'eau et l'alcool aqueux en fournissant de l'arséniate disodique. Le sel fond à 85° ; il cristallise dans le système cubique comme le vanadate correspondant.

L'auteur n'a pu réussir à préparer par le même procédé le phosphate correspondant.

Vanadate trisodique $\text{Na}^3\text{VO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$. — On évapore de même à 78° une solution de 10 grammes de vanadate trisodique à $12\text{H}^2\text{O}$ dans 10 centimètres cubes de lessive de soude (75 gr. de soude caustique dans 100 cent. cubes d'eau); les cristaux sont lavés comme pour l'arséniate. L'analyse a été faite avec une matière

qu'on a pulvérisée sous l'alcool, afin d'enlever toute trace d'eau-mère.

Phosphate trisodique $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. — On a procédé comme pour la préparation de l'arséniate trisodique à $10\text{H}_2\text{O}$. Petits cristaux efflorescents, décomposés par l'eau ; on peut les garder sans altération sous l'alcool ou la benzine.

L'auteur n'a pas réussi à préparer l'arséniate correspondant aux deux sels précédents ; il a obtenu à sa place le sel suivant :

Arséniate trisodique $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4,5\text{H}_2\text{O}$. — On dissout 25 grammes d'arséniate disodique dans 10 centimètres cubes de lessive de soude préparée comme plus haut et on évapore vers 86° . On ne réussit pas à préparer les phosphate ou vanadate correspondants.

L. B.

Sur quelques composés du silicium et leurs dérivés (1). **Action du bromure de silicium sur la sulfo-urée ; J. E. REYNOLDS** (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 202). — La sulfo-urée s'unit lentement au bromure de silicium dissous dans la benzine ; il convient d'opérer comme il suit : 100 grammes de sulfo-urée pulvérisée et bien sèche sont ajoutés graduellement à un mélange de 28 centimètres cubes de bromure de silicium et de 250 centimètres cubes de benzine cristallisable contenu dans un ballon. On agite constamment ; il se fait une pâte fluide qui se concrète en partie lorsqu'on laisse le tout reposer pendant un jour en évitant l'accès de l'humidité. On chauffe alors pendant 3 heures au réfrigérant ascendant ; il s'est fait une masse dense, visqueuse qui se solidifie par refroidissement. La benzine surnageante a pris une odeur un peu alliée et renferme encore du SiBr_4 ; on pulvérise le gâteau sous la benzine, on épuise la poudre à chaud puis à froid par ce liquide en évitant l'accès de l'humidité, puis on la sèche.

Le produit ainsi recueilli forme une matière amorphe, jaunâtre, translucide, décomposable par l'eau, fumant à l'air humide, devenant pâteuse au-dessous de 100° , insoluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. L'analyse a conduit à la formule $\text{SiBr}_4 \cdot 8\text{CSAz}^2\text{H}^4$.

Dans une autre expérience où le bromure de silicium était en excès, et où l'ébullition avait été prolongée, l'auteur a trouvé à l'analyse des nombres un peu différents qui, en admettant l'homogénéité du produit, conduiraient à la formule $\text{SiBr}_4 \cdot 8\text{CSAz}^2\text{H}^4 \cdot \text{C}^3\text{Az}^3$.

La même réaction a lieu en opérant avec les mêmes réactifs en

tube scellé à 100° pendant 36 heures ; ici encore 1 molécule de bromure silicique se combine avec 8 molécules de sulfo-urée.

L'alcool absolu dissout à chaud le composé qui nous occupe ; par refroidissement, il se dépose des aiguilles soyeuses groupées en belles houppes, qui sont formées par un composé monobromé de la pentasulfo-urée (*sic*). L'eau-mère concentrée, puis agitée avec de l'éther, fournit, dans la couche étherée, du bromure et des silicates éthyliques, tandis que la couche inférieure dépose des cristaux de brométhylsulfo-urée et de brométhyl-disulfo-urée.

L. B.

Sur la décomposition par la chaleur du chlorate et du perchlorate de potassium ; P. F. FRANKLAND et J. DINGWALL (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 275). — M. Teed a annoncé (*Proceed. Chem. Soc.* 1885-86, n° 12) que le chlorate de potassium, au lieu de se décomposer par la chaleur, dans le premier temps de la réaction suivant l'équation classique,



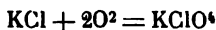
se décompose en formant relativement plus de perchlorate, suivant l'équation :



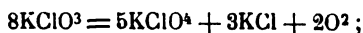
L'auteur a repris cette étude en s'attachant à chauffer le chlorate d'une manière bien uniforme dans toute la masse ; il mesurait, dans chaque expérience, l'oxygène dégagé, et dosait le chlorate non décomposé, ainsi que le chlorure engendré.

Le chlorate était chauffé soit à feu nu, soit dans une étuve à vapeur de soufre ; dans ce dernier cas (440°), il restait toujours du chlorate non décomposé, quelle que fût la durée de l'expérience.

Les résultats ont été essentiellement variables d'une expérience à l'autre ; l'équation générale qui rend compte des phénomènes est celle qu'on obtiendrait en ajoutant membre à membre les deux équations :



après avoir multiplié les deux membres de la première par un facteur variable d'un essai à l'autre. Tantôt la décomposition a eu lieu suivant l'équation de M. Teed ; tantôt on a observé la réaction



enfin, dans des expériences où le chlorate était mélangé de verre pulvérisé, on avait sensiblement la réaction classique.

M. Teed, en mesurant l'oxygène dégagé par la calcination du perchlorate de potassium, a admis (*Proceed. Chem. Soc.*, 1885-86, p. 141) que ce sel retourne en partie à l'état de chlorate, en sorte que la décomposition du chlorate serait une réaction limitée. L'auteur prouve ce fait directement en calcinant du perchlorate pur et dosant le chlorate engendré par la méthode de M. Thorpe (couple zinc-cuivre); il démontre aussi la formation du chlorate en extrayant ce sel et le caractérisant qualitativement. La proportion de ce sel est variable d'une expérience à l'autre; il s'en est formé jusqu'à 25 0/0 du perchlorate. En présence du bioxyde de manganèse, il ne peut se former de chlorate et la décomposition est complète.

L. B.

Sur le chlorate et le perchlorate de potassium;
F. L. TEED (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 283). — L'auteur présente quelques remarques au sujet du mémoire de MM. Frankland et Dingwall (*Ibid.*, p. 274; voir plus haut) et développe les considérations qu'il avait lui-même exposées d'une manière sommaire. (*Proceed. Chem. Soc.*, 1885-86, n° 12 et 16.)

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur la relation entre la structure moléculaire des composés du carbone et leur spectre d'absorption (VIII); matières colorantes et tinctoriales; **W. N. HARTLEY** (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 152). — M. O. Witt a proposé (*D. ch. G.*, t. 9, p. 522) d'appeler *chromophores*, des éléments qui, introduits par voie de substitution, dans une substance incolore par elle-même, y développent une coloration propre, de telle sorte que la substance incolore peut être appelée *chromogène*: ainsi relativement à l'acide picrique, corps coloré, l'azotyle est un chromophore pour le phénol, corps chromogène.

Or, il n'est pas à proprement parler de corps incolores; tous absorbent certaines radiations sous une épaisseur suffisante, et beaucoup de corps réputés incolores offrent un spectre d'absorption ultra-violet, même sous une faible épaisseur.

On peut donc dire que l'effet d'un chromophore, s'introduisant dans la molécule d'un chromogène réputé incolore, sera le plus

souvent d'attirer les bandes d'absorption dans la partie visible du spectre et, par suite, de faire apparaître la coloration.

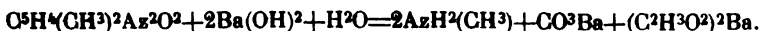
Après cet exposé, l'auteur poursuit le cours de ses recherches et décrit les spectres d'absorption de nombreuses matières colorantes rangées en séries, de manière à mettre en évidence le déplacement des bandes vers le rouge causé par la substitution de divers éléments ou groupements à l'hydrogène. Il étudie le triphénylméthane et plusieurs de ses dérivés, rosaniline, violet Hofmann, aurine, etc.; l'azobenzine et plusieurs de ses dérivés, hélianthines, tropéolines, etc., et aussi la murexide. Voir les nombreux tableaux et diagrammes qui accompagnent le mémoire original.

L. B.

Sur le méthyluracile diméthylé; M. HAGEN (*Liob. Ann. Ch.*, t. 344, p. 1 à 19). — L'action de l'iodure de méthyle sur le potassium-méthyluracile fournit, non le diméthyluracile, mais, comme l'a montré récemment M. Behrend, du triméthyluracile et du dihydrure de diméthyluracile. Le travail de l'auteur s'occupe de la constitution du triméthyluracile et de sa transformation en triméthylhydroxyxanthine, afin d'arriver, par le dédoublement de celle-ci, à la xanthine.

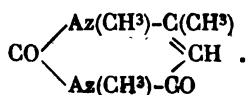
Pour préparer le *triméthyluracile* $C^7H^{10}Az^3O^2$, on chauffe pendant cinq à six heures, en tubes scellés, à 140°, 13 à 15 grammes de potassium-méthyluracile avec 40 à 45 grammes d'iodure de méthyle. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, on chasse l'excès d'iodure de méthyle et on épuise la solution aqueuse par le chloroforme. Après avoir privé la solution chloroformique d'un peu d'iode libre en l'agitant avec une solution de carbonate de sodium, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la distille. On reprend le résidu par une grande quantité d'éther, qui dissout le triméthyluracile et laisse l'hydrure de diméthyluracile. Le triméthyluracile, abandonné par l'évaporation de sa solution étherée, est enfin repris par l'alcool, d'où il cristallise en lamelles rhombiques fusibles à 109°, solubles dans l'eau. Il ne se combine ni aux bases, ni aux acides.

Chauffé à 200° avec de la baryte, le triméthyluracile se dédouble d'après l'équation

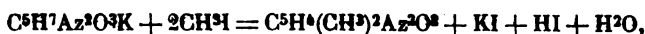


D'après cela, les deux groupes méthyliques sont unis à l'azote et remplacent l'hydrogène de deux groupes AzH , et la constitu-

tion du triméthyluracile est représentée par la formule



La formation du triméthyluracile, au lieu du diméthyluracile, étant due à la production accessoire d'acide iodhydrique



l'auteur a remplacé l'iodure de méthyle par des bromures ou chlorures alcooliques. Avec le bromure d'éthyle en excès, il a obtenu l'éthylméthyluracile $\text{C}^5\text{H}^6(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Az}^2\text{O}^3$, mélangé peut-être d'un peu de dérivé diéthylé, cristallisable dans l'alcool en aiguilles fusibles à 194-196°. Le chlorure de benzyle a conduit de même au benzylméthyluracile $\text{C}^5\text{H}^6(\text{C}^7\text{H}_7)\text{Az}^2\text{O}^3$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 232-233°.

DÉRIVÉS DU TRIMÉTHYLURACILE. — L'action du brome sec fournit, outre beaucoup de produits sirupeux, un produit cristallisable dans l'eau bouillante et ayant pour composition $\text{C}^6\text{H}^6\text{AzO}^4\text{Br}^2$.

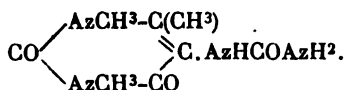
Par contre, le brome convertit le triméthyluracile en solution aqueuse en dibromoxytriméthyluracile $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^3\text{Br}^2$, peu soluble et qui se sépare immédiatement sous forme cristalline. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhombiques qui fondent à 163° en se décomposant. L'ébullition avec l'alcool absolu le transforme en bromotriméthyluracile $\text{C}^7\text{H}^9\text{BrAz}^2\text{O}^3$, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 126°.

Le dihaloxytriméthyluracile $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$ est un produit cristallin blanc qui se sépare d'une solution aqueuse de triméthyluracile traitée par le chlore. Il forme de petites tables rhombiques, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 143-144° en se décomposant. Traité par le chlorure stanneux bouillant, il fournit le chlorotriméthyluracile $\text{C}^7\text{H}^9\text{ClAz}^2\text{O}^3$, qui cristallise en petits prismes.

Amidotriméthyluracile $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^3$. — On l'obtient en faisant digérer le bromotriméthyluracile avec de l'ammoniaque aqueuse à 140-150°. Peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, il est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles déliées jaunâtres, fusibles à 166-167°; il est sublimable à une température plus élevée.

Triméthylhydroxyxanthine $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{Az}^4\text{O}^3$. — On la prépare en évaporant la solution d'amidotriméthyluracile avec de l'acide chlorhydrique, reprenant le résidu par un peu d'eau et le chauffant avec un excès de cyanate de potassium. Il se dépose de la solution en

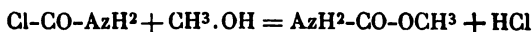
prismes microscopiques peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Le manque de matière n'a pas permis d'étudier les réactions de ce corps, auquel revient la formule



ED. W.

Sur les chlorures d'urées et leur emploi comme agents de synthèse; L. GATTERMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 244, p. 29 à 76). — On a déjà fait connaître (*Bull.*, t. 48, p. 176) la première partie de ce travail, de MM. Gattermann et G. Schmidt, dans lequel on a fait connaître l'action du phosgène sur le sel ammoniac et sur les chlorhydrates d'amines, action qui conduit aux chlorures d'urées Cl-CO-AzH^2 , Cl-CO-AzHCH^3 et $\text{Cl-CO-AzHC}^2\text{H}^3$. Ces composés présentent certaines réactions générales : l'eau les dédouble en acide carbonique et chlorure d'ammonium. On verra plus loin quelle est l'action des alcools, des hydrocarbures aromatiques et des éthers phénoliques en présence du chlorure d'aluminium.

ACTION DES CHLORURES D'URÉES SUR LES ALCOOLS (avec la collaboration de M. Breithaupt). — Suivant que l'alcool est en excès ou le chlorure d'urée, on produit les réactions semblables aux suivantes :



(en excès).

Méthyluréthane.



(en excès).

Allophanate de méthyle.

Chlorure d'urée et alcool méthylique. — La réaction est énergique, qu'on ajoute le chlorure à l'alcool en excès ou qu'on verse l'alcool sur le chlorure. Le carbamate de méthyle obtenu dans le premier cas est enlevé par l'éther, d'où il cristallise en tables fusibles à 52°. Dans le second cas, on fait cristalliser l'allophanate de méthyle produit dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles incolores qui fondent à 208°.

Alcool éthylique. — On obtient soit le carbamate d'éthyle, fusible à 49°, soit l'allophanate, avec les propriétés qu'on lui connaît.

Alcool octylique. — L'allophanate d'octyle cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, fusibles à 155-156°.

L'allophanate de cétyle $\text{AzH}^2.\text{CO.AzHCO}^2\text{C}^{16}\text{H}^{33}$, fusible à 70°, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes.

Chlorure d'urée et chlorhydrine éthylénique. — Le produit de la réaction est le *carbamate de chloréthyle* $\text{AzH}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^4 \text{Cl}$, qui cristallise dans l'eau en lames brillantes, fusibles à 115° .

Chlorure d'urée et glycol. — La réaction avec le glycol en excès fournit le *carbamate éthylénique* $(\text{AzH}^2 \cdot \text{CO}^2)^2 \text{C}^2 \text{H}^4$, fusible à $147-149^\circ$, peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en flocons cristallins.

Chlorure d'urée et glycérine. — Le produit, dont le meilleur dissolvant est l'acide acétique chaud, cristallise en aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 215° . C'est le *carbamate glycérique* $(\text{AzH}^2 \cdot \text{CO}^2)^3 \text{C}^3 \text{H}^5$.

Chlorure d'urée et phénol. — La réaction donne naissance, en quantité théorique, au *carbamate de phényle*, fusible à 143° et cristallisable dans l'eau en longues aiguilles. Avec le thiophénol et un excès de chlorure d'urée, on a obtenu le *thio-allophanate de phényle* $\text{AzH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{COSC}^6 \text{H}^5$, lamelles brillantes, fusibles à 218° .

Chlorure d'urée et naphthols α et β . — Les produits obtenus sont les *carbamates de naphthyle α et β* . Le premier cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles et fond à 158° . Le second cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 187° .

Le *thymol* a conduit à l'*allophanate* correspondant, petits mamelons fusibles à 190° . Le *carbamate de gaïacol* $\text{AzH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}^6 \text{H}^4 (\text{OCH}^3)$, produit par l'action du chlorure d'urée sur le gaïacol, est en longues aiguilles fusibles à 127° , solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorure d'urée et diphénoles. — La réaction, qui a besoin d'être secondée par une douce chaleur, fournit les *carbamates de phénylène o, p et m* $\text{AzH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}^2 \text{C}^6 \text{H}^4$, suivant qu'on opère sur la pyrocatéchine, la résorcine ou l'hydroquinone. Ces composés sont cristallisés en aiguilles et fondent respectivement à 178° , 194° et 236° .

Le *carbamate de pyrogallol* $(\text{AzH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})^3 \text{C}^6 \text{H}^3$ fond à 178° et cristallise dans l'alcool en lamelles.

Chlorure d'urée et aldéhyde salicylique. — Cette réaction ne fournit pas de carbamate, mais il y a polymérisation de l'aldéhyde (*disalicylaldéhyde*, fusible à 128°).

CHLORURES D'URÉES ET HYDROCARBURES. — Nous avons déjà indiqué les résultats auxquels ont conduit les expériences de MM. Gattermann et G. Schmidt, relativement à l'action des chlorures d'urées sur la benzine, le toluène, le cumène, la naphthaline et le p.-xylène en présence de $\text{Al}^2 \text{Cl}^6$ (t. 48, p. 176).

O.-xylène. — Dans ces mêmes circonstances, ce carbure fournit

l'amide de l'acide *p*-xylylique, fusible à 130-131°. L'amide fournie par le métaxylène correspond à l'acide $C^6H^3(CH^3)_4(COOH)_4$. Cette amide fond à 180° et cristallise en aiguilles brillantes; l'acide lui-même fond à 126°. Le *pseudocumène* a conduit à l'amide de l'acide durylique, fusible à 200°.

Durol. — Il donne l'amide d'un acide tétraméthylbenzoïque $(CH^3)_4C^6H.COAzH^2$, amide cristallisable en tables nacrées qui fondent à 172-173°; l'acide lui-même est en aiguilles incolores, fusibles à 112°.

Ethyl-naphtaline α. — Elle conduit à l'amide, fusible à 166°, d'un acide éthyl-naphtoïque. Cet acide cristallise en aiguilles et fond à 132°. Avec l'acénaphthène, on obtient l'amide d'un acide acénaphthoïque. L'amide est en lamelles incolores, fusibles à 198°; l'acide, en aiguilles fusibles à 217°.

β-Thiobolène. — Traité par le chlorure d'urée, ce composé fournit l'amide de l'acide méthylthiophénique $CH^3.C^4H^2S.COOH$. Cette amide cristallise en aiguilles brillantes; elle fond à 119° et conduit par saponification à l'acide correspondant, qui cristallise en longues aiguilles et qui fond à 143°.

Métathioxène. — L'amide qui en dérive $(CH^3)_2.C^4HS.COAzH^2$ cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 115-116°. Elle donne par saponification l'acide correspondant, fusible à 171-172°.

Triméthylthiophène. — Il a conduit à l'amide $(CH^3)_3.C^4S.COAzH^2$, soluble dans l'eau et fusible à 146°; l'acide correspondant cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 208°.

CHLORURE D'URÉE ET ÉTHERS PHÉNOLIQUES (avec la collaboration de M. Hess). — La réaction avec l'anisol et la diméthylpyrocatechine a déjà été décrite (t. 48, p. 177). Le *phénéthol*, traité par le chlorure d'urée en présence de Al^3Cl^6 , fournit la *p*-oxéthylbenzamide, fusible à 202°; l'acide lui-même fond à 195°.

L'*o*-méthylcrésol fournit l'amide méthoxytoluïque



fusible à 144°; l'acide fond à 193°. L'*o*-éthylcrésol donne l'amide fusible à 167° d'un acide éthoxytoluïque $C^2H^5O.C^7H^6COOH$, qui fond à 199°.

Le *p*-méthylcrésol et le *p*-éthylcrésol conduisent aux amides $CH^3O.C^7H^6.COAzH^2$ et $(C^2H^5O).C^7H^6.(COAzH^2)_2$. La première cristallise en aiguilles fusibles à 163°; la seconde fond à 152°. L'acide oxyméthylé fond à 69°.

Méthylthymol et *éthylthymol*. — Les produits de la réaction sont les amides CH^3O (ou C^2H^5O). $C^{10}H^{12}CO^2AzH^2$, fusibles à 149°

et à 127°; les acides correspondants fondent à 139° et à 159°.

Éthylènephénol (C^6H^5O) $_2C^2H^4$. — L'amide $C^2H^4(O.C^6H^5.COAzH^2)_2$, qui résulte de l'action du chlorure d'urée, est peu soluble dans l'alcool et cristallise dans l'acide acétique en cristaux fusibles à 280° en se décomposant.

α-Méthoxynaphtaline et *éthoxynaphtaline*. — Les amides CH^3O . (ou C^2H^5O) $C^{10}H^6COAzH^2$ qui en dérivent cristallisent dans l'alcool et forment, la première des aiguilles soyeuses fusibles à 234°, la seconde des aiguilles brillantes fusibles à 244°. Les acides métoxy- et éthoxynaphtoïques fondent à 232° et à 214°. L'éthoxynaphtoate de sodium est très peu soluble dans l'eau froide.

Les amides *β-méthoxynaphtoïque* et *β-éthoxynaphtoïque* fournies par le *β-méthoxynaphtol* et le *β-éthoxynaphtol* fondent à 186° et à 161°; ces amides n'ont pu être saponifiées par aucun procédé.

ED. W.

Amides d'acides tribasiques de la série grasse;

A. SCHNEIDER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 660). — ACTION DE LA PSEUDOCUMIDINE SUR L'ACIDE CITRIQUE. — *Citrotricumidide* $C^6H^5O^4(AzHC^9H^{11})^3$. — On chauffe pendant douze heures au bain d'huile, à 160°, 1 molécule d'acide citrique avec 3 molécules de pseudocumidine. La masse brune obtenue est, en majeure partie, composée de la citrobicumidide, décrite plus loin, qu'on lui enlève au moyen de l'alcool bouillant. Le résidu, peu soluble dans l'alcool, est formé de tricumidide qu'on purifie par cristallisation dans ce dissolvant. C'est une poudre cristalline, blanche, fusible à 185°, insoluble dans l'eau. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique en sépare de la cumidine et fournit la bicumidide; l'ammoniaque est sans action.

Citrobicumidide $C^6H^5O^4 \begin{smallmatrix} \diagup AzC^9H^{11} \\ \diagdown AzHC^9H^{11} \end{smallmatrix}$. — On a vu que ce corps se produit dans la réaction qui fournit le composé précédent. On l'obtient exempt de tricumidide en chauffant pendant trois heures à 140-150°, 1 molécule d'acide citrique avec 2 molécules de cumidine. On enlève à la masse brune obtenue l'excès de cumidine en la traitant par l'acide chlorhydrique étendu, et on purifie le résidu par cristallisation dans la benzine.

La citrobicumidide cristallise dans l'alcool bouillant en prismes d'apparence hexagonale, fusibles à 173°, insolubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique et le chloroforme. Les acides sont sans action sur elle. Les alcalis la transforment en acide citrobicumididique, $C^6H^5O^4 \begin{smallmatrix} (AzHC^9H^{11})^2 \\ OH \end{smallmatrix}$;

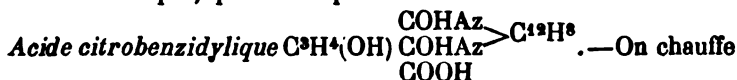
en particulier, l'ébullition avec la soude fournit le sel de sodium de cet acide, précipité blanc qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles fusibles à 235-236°, presque insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans la benzine et l'acide acétique.

L'acide libre, séparé de son sel de sodium au moyen de l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 194°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, la benzine et l'acide acétique. Sa solution alcoolique a une réaction légèrement acide. Son *sel d'argent* est peu soluble dans l'eau et l'alcool, ainsi que les sels de *calcium* et de *baryum*. La chaleur transforme l'acide en citrobicumidide, avec perte d'eau.

Citrate de cumidine monobasique $C^6H^5O^4(OH)^3C^9H^{13}Az$. — Obtenu en dissolvant la cumidine (1 mol.) dans une solution alcoolique chaude d'acide citrique (1 mol.), ce sel se sépare à l'état de masse jaune, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Il fond à 132-133°, et se décompose à une température peu supérieure. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et la benzine.

L'acide monocitrocumidique $C^6H^5O^4(OH)C^9H^{11}Az$, n'a pu être obtenu.

ACTION DE LA BENZIDINE SUR L'ACIDE CITRIQUE. — La benzidine $C^{12}H^8(AzH^2)^2$ s'obtient en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique l'hydrazobenzine préparé par l'action du sulfure d'ammonium alcoolique sur l'azobenzine. L'auteur n'a pu obtenir, par son action sur l'acide citrique, que le composé suivant :



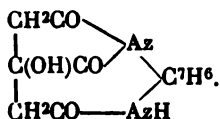
pendant quatre ou cinq heures, à 140-150°, un mélange intime de benzidine et d'acide citrique cristallisé, dans le rapport de leurs poids moléculaires. On enlève l'excès de benzidine par traitement à l'eau bouillante, et on dissout le résidu dans l'eau alcoolisée bouillante. On obtient une poudre grise qui, purifiée par des cristallisations répétées, devient blanche, et est formée de lamelles rhombiques microscopiques, solubles dans l'acide acétique chaud, insolubles dans l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone, se décomposant sans fondre à partir de 260°.

Ce corps a les propriétés d'un acide ; ses sels sont amorphes ; les sels d'*argent*, de *plomb*, de *calcium*, de *cuiivre* sont peu solubles dans l'eau.

Citrate neutre de benzidine $2[C^6H^5O^4(OH)^3].3[C^{12}H^8(AzH^2)^2]$. — Ce sel, que l'auteur a vainement essayé de transformer en amide

par l'action de la chaleur, se prépare en ajoutant peu à peu de la benzidine (3 mol.) dans une solution bouillante d'acide citrique (2 mol.) dans l'alcool absolu. C'est une poudre blanche amorphe, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique, insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

ACTION DE LA TOLUYLÈNE-DIAMINE SUR L'ACIDE CITRIQUE. — On maintient en fusion, pendant toute une journée, à la température de 120-130°, un mélange de toluylène-diamine pure, fusible à 99°, et d'acide citrique (1 molécule de chacun de ces corps); la masse se boursouffle d'abord considérablement. Quand la réaction s'est calmée, on ajoute quelques parcelles d'acétate de sodium fondu. On obtient une masse vitreuse jaune qui, pulvérisée, est très peu soluble dans les dissolvants usuels. On peut néanmoins la purifier en la faisant bouillir avec un dissolvant neutre quelconque; il reste une poudre cristalline jaune qui se dissout dans l'alcool bouillant, et se dépose sous la forme d'octaèdres microscopiques, dont la composition répond à la formule de la *citrotoluyène-diamine* :



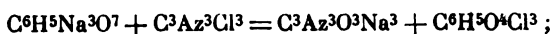
Les alcalis dissolvent ce corps à l'ébullition; il se décompose vers 187°.

NITRATION DE LA CITRANILIDE. — L'auteur a essayé, sans résultat, d'obtenir, par réduction de la citranilide nitrée, un nouveau dérivé amidé. Partant du *citrotrianile*, $\text{C}^3\text{H}^4(\text{OH})(\text{COC}^6\text{H}^5\text{AzH})^3$, préparé comme l'indique Pebal (*Ann. Chem. u. Pharm.*, t. 99, p. 79), il en introduit peu à peu 2 grammes dans 10 grammes d'acide azotique fumant, refroidi. La solution, versée dans l'eau glacée, fournit un précipité cristallin jaune, qu'on purifie par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'eau. On a ainsi des lames rhombiques, qui fondent en se décomposant vers 108°, et sont solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine bouillante et la nitrobenzine froide. Ce corps répond à la formule $\text{C}^3\text{H}^4(\text{OH})(\text{COC}^6\text{H}^5\text{AzO}^2\text{AzH})^3$ du *citrotrinitrotrianile*.

La réduction de ce corps par différents réactifs ne conduit à aucun produit dont une amide puisse être extraite. Avec l'amalgame de sodium, il se sépare de l'aniline, et il reste une masse dont on ne peut isoler aucun produit cristallisable.

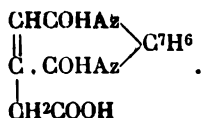
ACTION DU CHLORURE CYANURIQUE SUR LE CITRATE NEUTRE DE SODIUM. — En chauffant pendant quatre heures, en tube scellé, à 120° du

chlorure cyanurique avec du citrate de sodium bien desséché, on obtient une masse solide jaune et une huile. L'huile se décompose à l'air humide en acide citrique et acide chlorhydrique et est probablement le chlorure de citryle, $C^6H^5O^4Cl^3$. La portion solide est essentiellement formée de cyanurate de sodium. La réaction se passe donc d'après l'équation :



il n'y a pas formation de dérivé citrique de l'acide cyanurique.

AMIDES DE L'ACIDE ACONITIQUE. — *Acide aconitotoluyène-diamique*



En chauffant pendant six heures, à 160-170°, la toluyène-diamine avec de l'acide aconitique, on obtient une combinaison amorphe, vert-sale, qui, dissoute dans l'acide acétique chaud, fournit une poudre verte, fusible au-dessus de 295°. Cet acide ne donne pas de sels bien caractérisés.

Avec la benzidine, l'auteur n'a pu arriver à obtenir de substance nettement définie. En partant de l'aconitate triméthylque, il a obtenu des résultats plus intéressants.

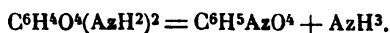
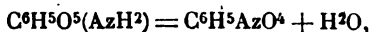
Pour préparer l'aconitate de méthyle, on fait, en chauffant de temps en temps, passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide aconitique dans son poids d'alcool méthylique pur. Par addition d'eau, on obtient une huile qui, purifiée par distillation, bout à 265-266°.

Cet éther, traité par quatre à cinq fois son poids d'ammoniaque concentrée, se dissout au bout de vingt-quatre heures, en donnant une liqueur rouge brun, dont les acides étendus séparent une poudre cristalline jaune, très peu soluble dans l'eau bouillante. Ce corps présente toutes les propriétés de l'acide *citrazinique* $C^6H^5AzO^4$, obtenu par Behrmann et Hofmann en traitant les amides de l'acide citrique par les acides minéraux.

La formation de ce corps s'explique en admettant que, sous l'influence de l'ammoniaque, l'aconitate de méthyle fournit les amides de l'acide aconitique, lesquelles, perdant de l'ammoniaque ou de l'eau, donnent l'acide citrazinique.

Les trois amides de l'acide aconitique ayant pour formules, $C^6H^5O^3(AzH^2)^3$, $C^6H^5O^3(AzH^2)$ et $C^6H^5O^4(AzH^2)^2$, la formation de

l'acide citrazinique ne peut être expliquée par une équation que pour les deux derniers composés :



L'auteur n'a malheureusement pas pu arriver à isoler ces amides intermédiaires.

A. FB.

Sur la septdécylamine; G.-S. TURPIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2486). — La septdécylamine a été préparée autrefois par Hofmann en étudiant l'action du brome en solution alcaline sur la stéaramide; mais elle n'avait été obtenue qu'en fort petite quantité. L'auteur est arrivé, en modifiant le procédé de préparation, à en obtenir des quantités suffisantes pour pouvoir étudier quelques-uns de ses dérivés. Il transforme l'acide stéarique au moyen du pentachlorure de phosphore en chlorure de stéaryle, puis en amide, en introduisant peu à peu le produit de la réaction dans de l'ammoniaque bien refroidie; l'amide est ensuite transformée en septdécylstéarylurée par l'action du brome en présence de lessive de potasse, puis cette urée est soumise à la distillation sèche avec de la chaux non complètement déshydratée. Il se forme dans ces conditions de la stéarone, fusible à 87-88°, et la septdécylamine, qui a été isolée d'abord à l'état de chlorhydrate. On obtient par cette méthode 75 0/0 du rendement théorique, en partant de l'urée. L'amine elle-même fond à 49° et bout à 335-340°. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, elle attire facilement l'eau et l'acide carbonique de l'air, elle est inodore, insoluble dans l'eau et ne distille pas avec la vapeur d'eau.

Son dérivé *monobenzoylé* $\text{C}^6\text{H}^5\text{COAzHC}^{17}\text{H}^{35}$ cristallise en feuillets brillants, fusibles à 91°.

La solution de l'amine dans l'éther, mélangée avec du sulfure de carbone, fournit à froid le *septdécyldithiocarbamate de septdécylamine*, lequel se transforme en *diseptdécylthio-urée*, fusible à 94° lorsqu'on le chauffe sous pression, pendant vingt heures et à 100° avec de l'alcool. L'action du sulfure de carbone à la température du bain-marie sur l'amine en présence d'alcool donne lieu à la formation du sénévol correspondant, fusible à 32°.

L'auteur a préparé encore les dérivés suivants :

Monoseptdécylthio-urée, fusible à 110-111°;

S.-phénylseptdécylthio-urée, fusible à 79°;

Diseptdécylurée, fusible à 75°;

Monoseptdécylurée, fusible à 109°;

Isocyanate;

Septdécylurthane, fusible à 62°;

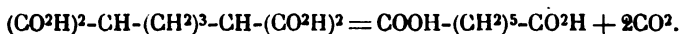
S.-phénylseptdécylurée, fusible à 99°.

F. R.

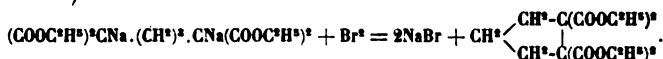
Formation synthétique de chaînes de carbone fermées. Dérivés pentaméthyléniques; W.-H. PERMIN (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 240). — En traitant, au-dessous de 30°, le sodomalonate d'éthyle par le bromure de triméthylène, on obtient une huile qui, purifiée par distillation, bout à 259-262°, sous la pression de 100 millimètres, et qui n'est autre que le *pentane-ω₁ω₂-tétracarbone d'éthyle*



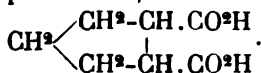
Cet éther, saponifié par la potasse alcoolique, fournit l'acide pentanetetracarbonique libre à l'état d'une huile brune qui, chauffée à 200°, perd 2CO² pour donner l'acide pimélique :



Le dérivé disodique du pentanetetracarbonate d'éthyle, traité par le brome, fournit le *pentaméthylène-tétracarbone d'éthyle* (1.1.2.2.) :

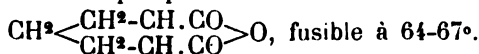


Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther fournit l'acide correspondant à l'état d'un sirop brun qui, chauffé à 200-220°, perd 2CO², et donne l'acide pentaméthylène-dicarbonique (1.2)



On peut, pour obtenir ce dernier acide à l'état de pureté, traiter par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, l'acide pentaméthylène-dicarbonique brut; l'éther obtenu bout, lorsqu'il est pur, à 249-252°; on traite par la potasse alcoolique la portion bouillant à 245-255°, et on obtient l'acide pentaméthylène-dicarbonique fusible à 160°. L'auteur décrit les sels d'argent, de plomb, de calcium.

Chauffé pendant quelque temps à 300°, l'acide pentaméthylène-dicarbonique perd de l'eau et se transforme en un anhydride



A. FB.

Influence de la lumière sur l'action des halogènes sur les composés aromatiques; J. SCHRAMM (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 842). — L'auteur a montré précédemment

(*Bull.*, t. 45, p. 566; t. 46, p. 365; t. 47, p. 944; t. 48, p. 489), que, sous l'influence de la lumière, les halogènes se substituent dans les hydrocarbures à chaîne normale à l'hydrogène le plus voisin du noyau benzénique. Ce mémoire traite de l'action du brome sur les hydrocarbures à chaîne non normale.

Isopropylbenzine. — Dans l'obscurité le brome se substitue à l'hydrogène du noyau benzénique et donne naissance à un mélange d'o.- et de p.- bromocumène qu'il n'a pas été possible de séparer par distillation fractionnée, mais qui, par oxydation, a donné un mélange d'acides o.- et p.- bromobenzoïques. Il se fait donc les deux dérivés o.- et p.- contrairement aux assertions de Jacobsen (*Bull.*, t. 33, p. 319).

A la lumière solaire, la réaction a lieu très rapidement, le produit brut présente à peu près la composition $C^9H^{11}Br$, mais par distillation, au lieu de donner de l'acide bromhydrique et le phénylallyle inconnu $CH^2C(C^6H^5)CH^3$, il se dégage de l'acide bromhydrique et il ne reste que du cumène inattaqué. Il se fait donc ainsi un dérivé dibromé dans la chaîne qui se décompose entièrement à la distillation.

On obtient ce même dibromocumène en faisant agir au soleil 2 molécules de brome sur une de cumène. Sa constitution est encore inconnue.

Isobutylbenzine $C^6H^5.CH^2.CH(CH^3)^2$. — A l'abri de la lumière, il se forme un dérivé monobromé dans le noyau bouillant à 233° .

Le produit de la réaction opérée au soleil se décompose à la distillation en fournissant un hydrocarbure bouillant à $180-185^\circ$, et qui fixe directement le brome en donnant un bromure huileux.

Butylbenzine secondaire $C^6H^5.CH \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CH^3 \end{smallmatrix} CH^3$. — Dans l'obscurité, la substitution a toujours lieu dans le noyau, que l'on opère avec ou sans iode; à la lumière, il se produit un dérivé liquide encore à 18° , et dont l'étude n'est pas achevée.

Butylbenzine tertiaire $C^6H^5C(CH^3)^3$. — Dans l'obscurité, il se forme un dérivé bromé distillant sans décomposition à 230° , et fondant à 14° . Il n'est presque pas attaqué par le permanganate et l'oxydation le brûle sans donner d'acide bromobenzoïque. Au soleil, elle n'est que très peu attaquée par le brome, et il en est de même du dérivé bromé précédent.

Isoamylbenzine. — A l'abri de la lumière, on obtient une bromoisoamylbenzine bouillant à 253° , et qui, peu attaquée par le mélange chromique, fournit de l'acide p.-bromobenzoïque. A la

lumière, il se forme un dérivé qui à la distillation se dédouble en HBr et phénylisoamylène. C'est le même produit qui se forme à l'ébullition. Traité par une molécule de brome, il donne un dérivé dibromé solide fusible à 128° , déjà obtenu par fixation directe du brome sur le phénylisoamylène.

O. S. P.

Sur les propriétés physiques de la benzine ; A. HORSTMANN (*D. ch. G.*, t. 71, p. 2211). — M. Baeyer vient de publier (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 343, p. 103-190) un long mémoire dans lequel il montre, par des arguments d'ordre chimique, que la benzine renferme réellement une chaîne fermée de six atomes de carbone, mais que les liaisons entre ces atomes ne sont assimilables ni à des liaisons simples, ni à des liaisons doubles, comme le veut la formule de Kékulé ; ce sont des liaisons d'une nature toute spéciale.

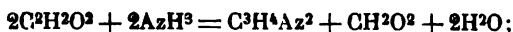
Or, l'étude des propriétés physiques de la benzine et de ses dérivés conduit à des conclusions analogues : la comparaison des réfractions ou des volumes moléculaires de la benzine avec ceux des autres carbures tend à ranger la benzine au nombre des carbures non saturés et milite en faveur de la formule de Kékulé, tandis qu'une comparaison analogue des chaleurs de combustion placerait la benzine à côté des carbures saturés de la série grasse.

C'est cette dernière proposition que l'auteur a voulu vérifier de nouveau en s'appuyant sur les données les plus récentes de la science. Voici comment on y a procédé : on compare les chaleurs de combustion de carbures différant entre eux deux à deux par deux atomes d'hydrogène, ces carbures appartenant à diverses familles de la série grasse. On trouve ainsi que le départ de H^2 diminue la chaleur de combustion des carbures : 1° lorsqu'une liaison simple se transforme en liaison double, de 36 calories ; 2° lorsqu'une liaison double se transforme en liaison triple, de $24^{\text{cal}},5$. D'autre part, on compare les chaleurs de combustion de carbures homologues ; on trouve ainsi que l'introduction de chaque groupe CH^2 correspond à une augmentation de 158 calories. Or, comme la chaleur de combustion du méthane est 212 calories, l'auteur déduit que, lorsque deux atomes de carbone indépendants viennent à s'unir par une liaison simple avec élimination de H^2 , la chaleur de combustion est diminuée de $212-158=154$ calories.

Comparant alors la benzine à l'hexaméthylène et à l'hexane, l'auteur montre que les chaleurs de combustion ne sont pas en accord avec l'hypothèse qui admet dans la benzine trois liaisons doubles, mais, au contraire, tendraient à prouver que ce carbure ne

renferme que des liaisons simples. L'ensemble des propriétés physiques de la benzine lui donne donc une place mixte entre les corps saturés et les corps non saturés de la série grasse. L. B.

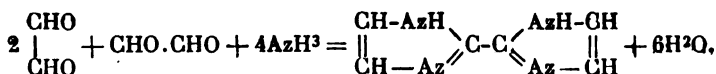
Constitution de la glycosine; F.-B. JAPP et E. CLEMINSHAFF (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 552). — Le glyoxal, en réagissant sur l'ammoniaque, donne lieu à deux réactions, l'une qui fournit de la glyoxaline et de l'acide formique,



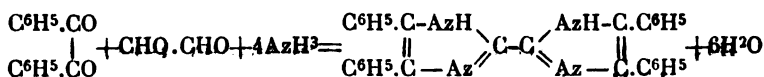
l'autre qui fournit de la glycosine :



S'appuyant sur des faits qui ont été mis en lumière, en 1882 et 1883, par Radziszewski et par l'un d'eux (Japp), pour établir la constitution de la glyoxaline $\begin{array}{c} CH-AzH \\ || \\ CH-Az \end{array} \backslash CH$, les auteurs remarquent qu'on peut envisager le glyoxal, soit comme un dicarbonyle, soit comme une dialdéhyde, et qu'alors la formation et la constitution de la glycosine serait expliquée par l'équation :



Les faits vérifient cette hypothèse. Si, en effet, on remplace dans la réaction le glyoxal à fonction de dicarbonyle par le benzile, on obtient la tétraphénylglycosine :



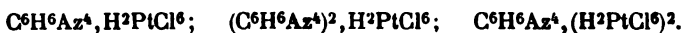
On dissout dans la plus petite quantité d'alcool possible 20 grammes de benzile et le produit sirupeux obtenu par l'oxydation de la paraldéhyde au moyen de l'acide azotique, et on sature la solution de gaz ammoniac. Au bout de douze heures, il se forme un dépôt cristallin, qu'on traite par l'acide chlorhydrique dilué, qui enlève de la glycosine. Le résidu, dissous dans l'alcool bouillant, laisse déposer des aiguilles, qu'on purifie par plusieurs cristallisations, et qui répondent à la formule $C^{30}H^{22}Az^4$ de la tétraphénylglycosine.

Ce corps, très soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique, donne des solutions douées d'une belle fluorescence bleue. Les cristaux qui se déposent d'une solution alcoolique renferment

1 molécule d'alcool qu'ils perdent à 100° ou dans l'air sec. La tétraphénylglycosine fond au-dessus de 300°; elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, en donnant lieu à une magnifique fluorescence verte. Elle devient rouge à la lumière; s'électrise par le frottement lorsqu'elle est sèche. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles jaunes, très réfringentes, perdant une partie de leur acide chlorhydrique lorsqu'on les sèche.

La présence dans la glycosine de deux atomes d'hydrogène attachés à l'azote, est prouvée par l'action du chlorure de benzyle. On chauffe de la glycosine, préparée par l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal, avec un excès de chlorure de benzyle, à la température d'ébullition de ce dernier corps, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide clair. On fait bouillir le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique très dilué, qui extrait, à l'état de chlorhydrate, une base qu'on sépare par l'ammoniaque et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool chaud, dans lequel elle est très soluble, propriété qui la distingue de la glycosine. Les cristaux forment des lames transparentes, fusibles à 145°, solubles dans la benzine, l'éther de pétrole, répondant à la formule de la *dibenzylglycosine* $C^6H^6Az^2(Az.C^7H^7)^2$.

Les auteurs ont obtenu les chloroplatinates de glycosine dont les formules suivent :



Seul le premier de ces sels avait été obtenu antérieurement par Debus.

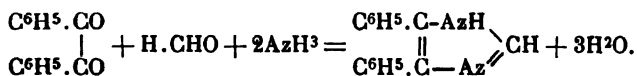
A. FB.

Diphénylglyoxaline et méthyldiphénylglyoxaline;
F.-R. JAPP (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 557). — Lorsqu'on sature de gaz ammoniac une solution de benzile dans l'esprit de bois chaud, on obtient (t. 48, p. 194) de l'inabenzile, de la benzilimide et du benzilam; les eaux-mères retiennent une base que l'auteur a reconnu, à la suite d'une série de cristallisations, être un mélange de diphénylglyoxaline et de méthyldiphénylglyoxaline. Il a obtenu la diphénylglyoxaline directement par deux procédés.

On dissout 50 grammes de benzile dans 4 litres d'alcool méthylique du commerce et on ajoute de l'ammoniaque concentrée; on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures. On distille l'alcool méthylique et on épuise le résidu par l'acide chlorhydrique chaud, très étendu. L'ammoniaque précipite de la solution chlorhydrique une base solide qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond

à 227°. La solution alcoolique laisse déposer deux sortes de prismes, que l'auteur a examinés au point de vue cristallographique et qui répondent à la formule $C^{15}H^{12}Az^3$ de la *diphényl-glyoxaline*.

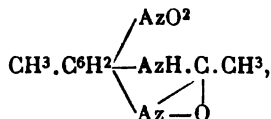
Sa formation est due à la présence d'aldéhyde formique dans l'alcool méthylique, car on peut l'obtenir facilement en chauffant une solution alcoolique de benzile et d'aldéhyde formique avec de l'ammoniaque :



A. FB.

Produits de réduction de la v.-s.-dinitropara-acétotoluïde; Z. BANKIEWICZ (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2402). — En réduisant la m.-dinitro-p.-acétotoluïde au moyen du sulfure d'ammonium en solution alcoolique, l'auteur a obtenu le *nitro-éthényl-diamidotoluène* $CH^3.C^6H^2AzO^2 \begin{array}{l} \diagup Az \\ \diagdown AzH.CCH^3 \end{array}$ en aiguilles fusibles à 246°, dont il décrit différents sels.

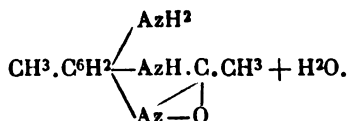
Lorsqu'on emploie une quantité de sulfure d'ammonium insuffisante pour la réduction complète, on obtient un mélange de trois substances, qu'on sépare les unes des autres en traitant le produit de la réaction par le carbonate de sodium, dans lequel le nitroéthényl-diamidotoluène et la combinaison hydrazoïque ne se dissolvent pas. En neutralisant la solution par l'acide acétique, il se forme un précipité rouge brun, renfermant des composés azoxy et azoïques, et une substance qui prend naissance par l'ébullition, avec l'eau ou les acides étendus, du produit de la réduction. Ce composé cristallise en magnifiques aiguilles vertes et brillantes; c'est le *nitro-oxy-éthényl-diamidotoluène*



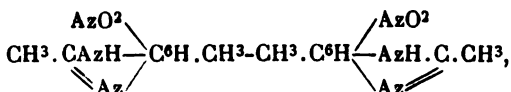
fusible à 255-256°. Il est soluble dans les alcalis avec une couleur rouge et sa solution aqueuse est fort amère, il est également soluble dans les acides avec lesquels il forme des sels.

Il fournit par réduction, ainsi que les combinaisons azoxy et azoïques, la diamidoacétotoluïde qui s'oxyde très facilement pour

donner l'*oxy-éthényl-triamidotoluène*, fusible à 266°,

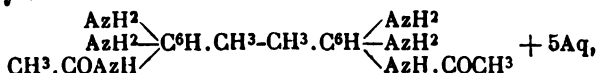


En traitant par l'acide chlorhydrique étendu le résidu de la dissolution dans le carbonate de sodium, renfermant le composé hydrazoïque dont il a été question plus haut, l'auteur obtient le *di-nitro-diéthényl-tétramidoditolyle*



lequel cristallise dans l'alcool en longs prismes, fusibles à 242°, peu solubles dans l'eau bouillante, et donne avec les acides des sels bien cristallisés.

En réduisant le composé ci-dessus par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme une base, presque insoluble dans l'eau, très facilement soluble dans l'alcool, fusible à 196°, le *diacétohexamidoditolyle*



dont l'auteur décrit plusieurs sels.

F. H.

Sur le (1.2.3.4) durylméthylecarbonylo et ses dérivés ; A. CLAUS et E. FOHLISCH (*Journ. prakt. Ch.*, t. 38, p. 280). — Dans l'action de l'iodure de méthyle sur le pseudocumène en présence de chlorure d'aluminium, il se produit les trois durols en proportion différente, suivant la température de la réaction. Le durol (1.2.3.4) (prehnitène), qui en a été séparé, bout à 199-200°, son point de fusion est à -4° lorsqu'il est absolument purifié de penta et d'hexaméthylbenzine.

L'acétone correspondante $(\text{CH}^3)^4.\text{C}^6\text{H}.\text{COCH}^3$, préparée par le chlorure d'aluminium et le chlorure d'acétyle, bout à 258-260°; elle possède une odeur agréable. Sa combinaison phénylhydrazinique fond à 129°. Oxydée par le permanganate à froid, elle fournit l'acide *durylglyoxylique* correspondant sous la forme d'une huile incristalisable. Les sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Acide durylglycolique. — On l'obtient en réduisant par l'amalgame de sodium l'acide précédent. Il est très soluble dans l'alcool,

l'éther et le chloroforme et fond à 160°. Ses sels alcalins sont déliquescents.

Acide durylacétique ($\text{CH}_3^{\text{2.3.4.5}}\text{C}^6\text{H}^1.\text{CH}_2^1\text{-CO}^2\text{H}$). — Il se produit dans la réduction par l'acide iodhydrique des acides durylglycolique ou durylglyoxylique. Il fond à 125°.

Par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, tous les corps précédents donnent de l'acide *tétraméthylbenzoïque*. C'est une huile incristallisable qui chauffée se décompose, et à 270° il distille un corps cristallisé, fusible à 150°; les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, celui d'argent y est presque insoluble.

L. BV.

Sur l'acide phénacéturique et ses dérivés ; E. HOTTER (*Journ. prakt. Ch.*, t. 38, p. 97). — L'auteur a réalisé la synthèse de l'acide phénacéturique de deux façons différentes : par l'anhydride phénylacétique et par l'action du chlorure de phénylacétyle sur le glycolle. Le rendement, très faible dans le premier cas, atteint 30 à 50 0/0 en opérant de la façon suivante : le chlorure de phénylacétyle, refroidi à — 15°, est ajouté peu à peu à une solution alcaline saturée de glycolle et refroidie à la même température. On agite chaque fois en évitant toute élévation de température, puis on verse le produit de la réaction dans la lessive de soude, on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique le mélange des deux acides phénylacétique et phénacéturique. En épuisant le précipité par l'éther, on enlève le premier et on fait cristalliser le résidu dans l'eau, après l'avoir décoloré par le noir animal. Il cristallise dans l'alcool et l'éther acétique en cristaux d'apparence cubique, fusibles à 143° et qui, chauffés à 190°, se décomposent totalement. Il est peu soluble dans la benzine et le chloroforme même à chaud, très peu dans l'éther. En concentrant les eaux-mères, il se dépose des cristaux mamelonnés différents que l'on peut en séparer par cristallisation dans l'alcool. C'est un acide fusible à 173°, il paraît résulter de l'action de 2 molécules de glycolle sur une de chlorure et avoir la formule :



Les sels de l'acide phénacéturique se préparent facilement par l'action de l'acide en solution aqueuse sur les carbonates. Celui de chaux ($\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{AzO}_3$)²Ca.2H²O perd son eau à 140–150°. Celui de plomb ($\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{AzO}_3$)²Pb.H²O est peu soluble dans l'eau, même à chaud, le sel de zinc cristallise anhydre par refroidissement de la

solution saturée. L'éther méthylique, obtenu par l'action de l'iode de méthyle sur le sel d'argent, fond à $86^{\circ},5$. L'éther éthylique fond à 79° , le propylique normal à 31° . Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, insolubles dans le sulfure de carbone.

L'amide phénacéturique fond à 174° , elle n'est facilement soluble que dans l'eau chaude et l'alcool. Chauffée en solution aqueuse avec de l'oxyde jaune de mercure, elle s'y combine et le composé formé cristallise par refroidissement.

Acide nitrophénacéturique. — Il s'obtient en ajoutant l'acide phénacéturique à un mélange de 4 parties d'acide nitrique fumant et 6 d'acide sulfurique refroidi à 0° . Il fond à 173° et ne se dissout facilement que dans l'eau chaude et l'alcool. Le sel d'argent s'altère à la lumière lorsqu'il est humide et est inaltérable à l'état sec.

Chauffé pendant plusieurs heures avec l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide p.-nitrophénylacétique.

Réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, il donne un dérivé amidé, soluble dans l'alcool chaud ; chauffé à 200° , il brunit et devient gommeux sans fondre nettement.

L'acide phénacétylglycolique n'a pu être obtenu par aucune des réactions qui fournissent facilement son homologue inférieur l'acide benzoylglycolique. Il semble toujours s'hydrater pour donner de l'acide phénylacétique et de l'acide glycolique.

L'acide phénylacétique ne peut être transformé en acide phénacéturique dans l'organisme humain. Il est préalablement brûlé à l'état d'acide benzoïque, de sorte que, dans les urines, on ne trouve que de l'acide hippurique sans la moindre trace d'acide phénylacétique ou phénacéturique.

L. BV.

Combinaisons des chlorure, bromure et iodure cuivreux avec l'aniline; A. SAGLIER (*C. R.*, 1888, t. 106, p. 1422). — En chauffant à 100° le sel cuivreux avec un mélange d'alcool et d'aniline, on obtient, après refroidissement, des cristaux blancs de combinaisons $2C^6H^7Az.Cu^2X^2$.

On a obtenu ainsi :



Tous ces corps s'altèrent à l'air.

On obtient un chlorure double en chauffant en tube scellé une dissolution chlorhydrique de chlorhydrate d'aniline et de chlorure cuivreux. Le composé a pour formule $2(C^6H^7Az.HCl).Cu^2Cl^2$.

Le bromure correspondant a été obtenu dans les mêmes conditions, mais l'iodure n'a pu être formé.

Ces sels, plus stables que les composés précédents, se décomposent à 50° en perdant de l'aniline; ils sont insensibles à la lumière; les alcalis les décomposent. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

P. A.

Sur quelques petits appareils de laboratoire; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2528). — I. *Appareil pour les fusions à la potasse*. — L'opération se fait dans une capsule en nickel chauffée dans un bain de vapeur de naphthaline, anthracène, anthraquinone, etc. Les vapeurs de naphthaline ou d'anthracène suffisent pour la saponification de presque tous les acides sulfonés.

II. *Dessiccateur pour les substances sensibles à l'action de la lumière*. — Il suffit d'employer des cloches en verre photographique jaune brun. On peut se servir aussi, pour les préparations, de capsules, entonnoirs, plaques, fabriqués avec le même verre.

III. *Installation de trompes*. — L'auteur emploie dans son laboratoire de petites trompes en métal nickelé qui s'installent sous le rebord des tables. Le jet d'eau s'écoule au dehors par un tube de plomb, et un clapet en caoutchouc empêche l'accès de l'eau dans le tube d'aspiration.

L. B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Influence du silicium sur les propriétés du fer et de l'acier (I); **T. TURNER** (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 129). — Après avoir rappelé les travaux antérieurs sur ce sujet, travaux qui conduisent à des résultats un peu contradictoires, l'auteur expose ses propres expériences. Il fondait dans un creuset au sein d'un fourneau Deville des mélanges de fonte siliceuse et d'acier Bessemer en diverses proportions. Il a étudié sur chaque échantillon diverses propriétés : composition chimique, laminage, martelage à chaud, flexibilité à froid, soudure du métal sur lui-même, résistance à la traction, élasticité, allongement, cassure par traction ou par choc, dureté. Nous ne pouvons ici que renvoyer au mémoire original pour les nombreux tableaux qu'il renferme. Nous nous bornons à donner les conclusions.

Quelques centièmes de silicium 0/0 suffisent à empêcher le

métal de bouillonner au moment de sa solidification. Le silicium rend l'acier moins propre au laminage ; il ne paraît influencer ni sur la flexibilité à froid, ni sur la soudure. Il accroît la limite d'élasticité et la résistance à la rupture, et surtout la résistance à la déformation temporaire ainsi que la dureté. L. B.

Sur l'acier manganésé ; R. A. HADFIELD (*Engineering*, t. 40, p. 228 et 292). — L'auteur, après un court historique de la question, rend compte des essais qu'il a faits dans son usine, relativement à l'influence du manganèse sur les propriétés de l'acier. Ce travail entièrement complet et soigneux, enrichi de nombreux tableaux et diagrammes, n'est guère susceptible d'être résumé ici. Bornons-nous à dire que, de 2,5 à 7,5 0/0 de manganèse, l'acier, soit fondu, soit forgé, est extraordinairement friable et cassant à froid, quoiqu'il devienne à chaud malléable et ductile ; les aciers à faible teneur en manganèse ne peuvent donc être utilisés industriellement. Au contraire, au-dessus de 7 1/2 0/0 de manganèse, on a des aciers offrant de précieuses qualités de dureté, de résistance à la traction et à l'écrasement, etc., soit qu'il s'agisse de métal fondu, soit de métal forgé. L'auteur étudie aussi l'influence de la trempe. L'acier manganésé fondu convient particulièrement pour les roues de wagons, l'acier forgé et trempé pour les essieux de celles-ci. L. B.

Sur la théorie des chambres de plomb ; G. LUNGE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3223-3240). — Article de polémique dans lequel l'auteur réplique à un deuxième mémoire de M. Raschig (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 248, p. 123). Ce dernier mémoire répondait lui-même aux critiques que l'auteur avait cru devoir exprimer (*D. ch. G.*, t. 31, p. 67 ; *Bull.*, t. 40, p. 894) au sujet des théories formulées dans la première note de M. Raschig. L'auteur s'attache à réfuter point par point les doctrines avancées par son contradicteur, particulièrement l'étrange intervention de corps purement hypothétiques, comme l'acide *dihydroxylaminesulfonique*. Mais, vu le caractère du mémoire de M. Lunge, nous croyons inutile d'y insister plus longuement et renvoyons le lecteur à l'original. L. B.

Sur la fabrication de l'acide sulfurique ; F. W. CHAPPELL (*Chem. Zeit.*, t. 12, p. 152). — L'auteur donne pour l'usage des fabriques d'acide sulfurique une table qui fournit les renseignements suivants : un acide sulfurique à *a* degrés Baumé renferme *b* 0/0 d'anhydride sulfurique ; 1 partie de soufre

pur produirait théoriquement c parties de cet acide; 1 partie de soufre du commerce produit pratiquement d parties en moyenne du même acide. Dans le mémoire original, la table est relative à l'argument a de degré en degré, de 40 à 60°; en voici un extrait :

$a.$	$b.$	$c.$	$d.$
40	39,5	6,33	6,08
45	45,2	5,53	5,31
50	51,0	4,90	4,70
55	57,1	4,38	4,20
60	63,8	3,92	3,76
H ² SO ⁴	81,6	3,06	2,94

Les gaz qui se dégagent des chambres, après absorption des acides, sont constitués par un mélange d'azote et d'oxygène, si x est la teneur de ce mélange en oxygène, on a :

Nombre de pieds cubes ($1^{\text{re}} = 28^{\text{lit}},3$) de mélange, à 0° et 760 millimètres, fournis par la combustion de 1 livre ($453^{\text{gr}},4$) de soufre = $63,837 \left(1 + \frac{x}{20,8 - x}\right)$.

Nombre de grammes de soufre combiné, contenu dans 1 pied cube du gaz à l'entrée dans les chambres, = $0,341658(20,8 - x)$.

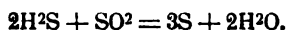
Si l'on brûle de la pyrite, on a :

Nombre de pieds cubes de mélange gazeux fournis par la combustion de 1 livre de soufre à l'état de pyrite, = $79,797 \left(1 + \frac{x}{20,8 - x}\right)$.

Nombre de grammes de soufre combiné, contenus dans 1 pied cube du gaz, à l'entrée dans les chambres, = $0,273109(20,8 - x)$.

L. B.

Sur la régénération du soufre des marcs de soude au moyen des gaz des fours à chaux; A. M. CHANCE (*Soc. chem. ind.*, t. 7, p. 162). — L'auteur, au début de cette importante communication, fait un historique rapide des méthodes essayées pour recouvrer le soufre dans le procédé Leblanc, notamment celle de Gossage dans laquelle le marc de soude est traité par l'anhydride carbonique, et l'acide sulfhydrique mis en liberté, brûlé partiellement ou complètement, et celle de MM. Schaffner et Helbig, consistant à traiter les marcs par l'acide sulfureux, de manière à obtenir du soufre, suivant l'équation



Le procédé dont il s'agit aujourd'hui se rattache au procédé Gossage; on sait que ce dernier n'a pu être appliqué pratiquement,

soit pour donner du soufre, soit de l'anhydride sulfureux, parce que l'acide sulfhydrique se trouve dilué dans d'énormes quantités de gaz inertes, anhydride carbonique et azote. Mais le principe est excellent; il suffirait, pour réussir, de se débarrasser de la plus grande partie de ces gaz étrangers.

La méthode de Gossage a cependant déjà pu être utilisée en profitant d'un important perfectionnement dû à M. C.-F. Claus (*Brevet anglais*, n° 3608, 29 juillet 1882), d'abord appliqué à la régénération du soufre provenant de l'épuration du gaz de l'éclairage. Au lieu de brûler à l'air libre l'acide sulfhydrique, on fait passer ce gaz, mélangé d'une proportion convenable d'air, à travers une épaisse couche d'oxyde ferrique. Ce dernier s'échauffe de lui-même au rouge sombre, et, par une action de présence, brûle l'hydrogène du gaz sulfhydrique, tandis que le soufre en vapeur est entraîné. En sorte qu'on a :



Construit d'après ce principe, le four Claus se compose d'une chambre dont le plancher à claire-voie supporte d'abord une couche de brique pilée, puis une couche épaisse d'oxyde ferrique, lequel sert indéfiniment. Les gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, par exemple ceux qui proviennent de la réaction de l'anhydride carbonique sur le marc de soude, après avoir été mélangés d'une quantité d'air juste suffisante pour la combustion de l'hydrogène, sont filtrés à travers l'oxyde ferrique. Celui-ci s'échauffe bientôt au rouge sombre, il se dégage d'une manière continue des vapeurs d'eau et de soufre. Deux chambres font suite au four proprement dit; la première, plus chaude, recueille du soufre liquide et sert à couler des canons de soufre, tandis que la seconde, plus froide, se remplit de fleurs de soufre.

Le procédé Claus constitue, comme on le voit, un immense progrès dans l'application de la découverte de Gossage, puisqu'il permet d'obtenir du soufre pur, mais il exige que l'admission de l'air soit parfaitement réglée, condition difficile à réaliser, car la composition des gaz sulfhydriques est très variable d'un instant à l'autre. Un défaut d'air laisse échapper de l'acide sulfhydrique, tandis qu'un excès donne de l'anhydride sulfureux.

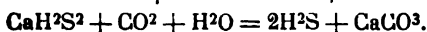
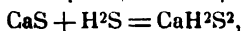
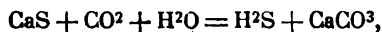
L'originalité de l'invention de M. Chance consiste en un détour des plus ingénieux et élégants, qui permet l'*enrichissement méthodique* des gaz sulfhydriques et leur combustion régulière dans le four Claus. En voici le principe :

Supposons que, dans deux flacons laveurs consécutifs, on ait

placé du marc de soude pulvérisé, mis en suspension dans l'eau, et faisons passer un courant modéré d'anhydride carbonique. Le marc de soude étant du monosulfure de calcium mélangé de chaux, on voit que la réaction Gossage aura lieu dans le premier flacon; il se déposera du carbonate de calcium, tandis que l'acide sulfhydrique dégagé se rendra dans le second flacon, et transformera la chaux en sulfure de calcium et celui-ci en sulphydrate de calcium. Au début de la réaction, il ne se dégagera donc aucun gaz du second flacon; mais celle-ci se poursuivant, lorsqu'elle sera terminée dans le premier flacon, la réaction Gossage commencera dans le second, et comme, grâce au remplacement du sulfure par un sulphydrate, on y a fait passer tout l'acide sulfhydrique du premier vase, on aura un dégagement d'acide sulfhydrique deux fois plus fort, relativement, qu'avec un seul vase.

Si, au lieu d'anhydride carbonique, on emploie le gaz des fours à chaux (environ 30 0/0 CO_2 et 70 0/0 Az), la réaction sera la même, et on voit que lorsque l'acide sulfhydrique commencera à se dégager du second flacon ce gaz sera dilué dans beaucoup moins d'azote que lorsqu'il commençait à sortir du premier flacon.

En somme, les réactions suivantes montrent le principe du procédé



L'auteur introduit le marc de soude pulvérisé et en suspension dans l'eau à l'état de boue très claire, dans de grands cylindres verticaux et, au moyen de pompes, insuffle à travers ces boues des gaz provenant des fours à chaux. Il emploie des batteries de sept de ces cylindres : un jeu très ingénieux de tuyaux et de robinets permet à volonté, pour chaque cylindre, le chargement, la vidange, l'admission du gaz des fours à chaux, le dégagement du gaz, de telle sorte qu'on puisse associer en série n'importe quels cylindres. La fabrication est continue, en ce sens qu'on accouple en série trois à cinq cylindres chargés; tout le soufre, en vertu des réactions décrites plus haut, va s'accumuler dans le dernier cylindre de la série. On ne commence à recueillir les gaz que lorsqu'il se dégage de l'acide sulfhydrique du dernier cylindre. Pendant cette réaction, on charge les autres cylindres; un roulement par permutation circulaire est établi entre eux, de telle sorte que l'opération ne subit aucune intermittence. Le contenu épuisé des cylindres est formé d'une boue calcaire qui, essorée et séchée, repasse au four Leblanc.

Les gaz sulphydrifères, ainsi enrichis, sont emmagasinés dans un gazomètre avant d'être utilisés; par cet artifice, on leur donne une composition plus régulière.

Si l'on veut en faire du soufre, on les envoie au four Claus après les avoir mélangés de la quantité d'air strictement requise; si l'on désire de l'acide sulfurique, on les brûle directement à l'air pour les chambres de plomb.

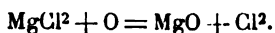
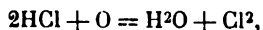
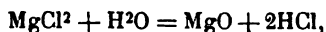
L'auteur termine son mémoire par une longue discussion de l'avenir du procédé, sa comparaison avec celui de Schaffner et Helbig, celle du prix de revient du soufre de diverses provenances, etc.

Nous renvoyons, pour tous ces détails, au mémoire original, ainsi qu'aux tableaux, diagrammes et figures qui l'accompagnent.

La découverte que nous venons de résumer a été l'objet d'un brevet pris par les frères A. M. et J. F. Chance (*Brevet anglais*, n° 8666, 16 juin 1887).

L. B.

Note sur la fabrication du chlore au moyen de la magnésie; C. T. KINGZETT (*Soc. chim. ind.*, t. 7, p. 286). — L'auteur décrit des expériences de laboratoire montrant qu'il se fait du chlore : 1° lorsqu'on calcine de la magnésie bien sèche dans un courant d'air mélangé de gaz chlorhydrique sec; 2° même en l'absence de magnésie, lorsqu'on chauffe un mélange d'air et d'acide chlorhydrique gazeux (la production du chlore est moindre que dans le cas précédent); 3° lorsque du chlorure de magnésium est chauffé dans un courant d'air sec. Les réactions qui se produisent dans le procédé Weldon-Pechiney peuvent donc être représentées par les équations :



La décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxygène à haute température peut avoir lieu en l'absence de magnésie, mais l'intervention de cette base favorise d'une manière extraordinaire la production du chlore, par suite des réactions indiquées plus haut.

L'auteur pense qu'on pourrait, d'après cela, modifier le procédé Weldon-Pechiney de manière à éviter l'installation d'appareils coûteux et délicats ainsi que la manutention de masses énormes de magnésie, et à n'employer qu'une quantité limitée de magnésie, qui, restant toujours en place, fournira une quantité illimitée de chlore. Il imbibé des morceaux de pierre ponco au moyen d'une

solution concentrée de chlorure de magnésium, calcine ceux-ci et en remplit un tube à combustion, qu'il chauffe au rouge vif. Il suffit de faire traverser ce tube par un mélange d'air et d'acide chlorhydrique (humides ou secs) pour obtenir un bon rendement en chlore. L'auteur pense que le procédé serait susceptible de devenir industriel.

L. B.

Sur le procédé Hermite de blanchiment par l'électrolyse; recherches de laboratoire sur l'électrolyse du chlorure de magnésium; C. F. CROSS et F. E. BEVAN (*Soc. chem. ind.*, t. 7, p. 292). — Le procédé Hermite (*Brevet anglais*, n° 5393, 13 avril 1887) consiste à électrolyser une solution très étendue de chlorure de magnésium ou de calcium, additionnée d'un peu de sel marin ou de soude; il se fait au pôle positif un dépôt d'oxyde, tandis que la liqueur, par le chlore naissant produit, se charge d'hypochlorites, chlorites, etc., et acquiert ainsi des propriétés décolorantes. Le travail des auteurs consiste en une série d'expériences de laboratoire qui, sur certains points, confirment les résultats obtenus par M. Hurter (*Soc. chem. ind.*, t. 6), sur d'autres, se trouvent en contradiction avec eux.

On soumet à l'électrolyse une solution faible de chlorure de magnésium, soumise à une agitation constante; on recueille les gaz dégagés, au moyen d'un nitromètre. Dans le circuit galvanique se trouve interposé un voltamètre à sulfate de cuivre permettant de mesurer la force électromotrice. On mesurait dans chaque expérience l'oxygène libre et l'hydrogène libre dégagés; on tirait chlorométriquement le chlore actif engendré dans la liqueur. D'autre part, en faisant bouillir la liqueur avec du sulfate ferreux et titrant par le bichromate de potassium, on a le chlore oxydé total (c'est-à-dire de l'hypochlorite et du chlorate). On trouve que ce chlore oxydé total, joint à l'oxygène libre dégagé, est équivalent à l'hydrogène mis en liberté dans l'électrolyse.

Avec une solution de 3^r,5 de chlorure de magnésium cristallisé par litre, les auteurs ont trouvé 81,4 de chlore actif 0/0 du chlore oxydé total. M. Hurter, en opérant en grand sur une solution de concentration presque égale, avait trouvé beaucoup plus de chlorate, car la proportion du chlore actif au chlore oxydé total était de 45,9 0/0.

Les auteurs ont opéré de même sur une solution plus concentrée, 14 0/0 de $MgCl^2 + 6H^2O$ par litre; ils ont trouvé une plus forte proportion relative de chlore actif, soit 90,3 0/0. Néanmoins,

il est préférable, pour diverses raisons, de se servir de solutions très étendues.

M. Hurter a annoncé que, par suite d'une réaction secondaire (électrolyse du chlorate), il s'engendre aussi du perchlorate; en fait, cette production n'est pas constante. Les auteurs, étudiant directement l'électrolyse du chlorate de magnésium, montrent qu'en réglant convenablement la force électromotrice, on peut toujours éviter la formation de ce sel.

Ils rendent compte ensuite d'une comparaison des frais de blanchiment occasionnés d'une part par les chlorures préparés à l'ancienne mode, d'autre part par le procédé électrolytique. Ce dernier est bien autrement avantageux; on arrive pour 5 fr. 60 au même résultat qu'on aurait eu pour 17 fr. 20 avec le chlorure de chaux. On gagne aussi beaucoup comme rapidité.

Le mémoire se termine par quelques critiques à l'adresse de M. Hurter, au sujet de la théorie des réactions chimiques intervenant dans l'opération.

L. B.

Fabrication du borax en Allemagne, au moyen de la boronatrocalcite (borate de chaux et de soude). — Presque tout le borax fabriqué en Allemagne est tiré de la boronatrocalcite $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 2\text{CaBo}^4\text{O}^7 + 18\text{H}^2\text{O}$. On la trouve en quantité considérable au nord du Chili à Maricunga, à Pedernal et Ascotan, aussi dans la République Argentine. Elle contient depuis 34 0/0 d'acide borique anhydre, comme par exemple à Ascotan, jusqu'à 12 et 13 0/0 dans d'autres districts.

Mais ce qui nous intéresse le plus, c'est le mode de transformation en borax qui nous est donné par M. F. Witting.

Nous croyions que ce traitement était bien supérieur aujourd'hui au procédé qui fut pour la première fois installé à Javel par le chimiste Payen et un peu plus tard par M. Boyer, et nous trouvons que rien n'a été changé par les producteurs actuels.

Seul, le prix de la matière première a changé et a permis de faire concurrence à celle tirée de la Toscane, acide borique à 80 0/0 produit près de Livourne directement des éruptions volcaniques, et au borate de chaux de la Turquie découvert par M. Desmazures en 1869.

La boronatrocalcite est broyée, délayée dans 3 à 4 fois son poids d'eau portée à l'ébullition et saturée par le carbonate de soude sec en léger excès.

La grande difficulté est la présence d'une quantité souvent considérable de sulfate de chaux qui se transforme en sulfate de

soude et carbonate de chaux et rend les lavages lents, difficiles et coûteux.

Après l'ébullition, on laisse reposer et cristalliser. On lave les résidus à l'ébullition et on passe au filtre-pressé. On concentre les eaux ou on s'en sert pour de nouvelles opérations.

On obtient ainsi le borax cru ou brut, qui est alors raffiné par une nouvelle dissolution dans l'eau pure à laquelle on ajoute un peu d'hypochlorite de soude pour détruire la coloration provenant de la matière organique.

Malgré tout le travail que donne cette épuration, ces traitements à chaud, ces nombreuses évaporations et lavages interminables, ce mode de traitement est préférable au traitement par les acides, qui détruit le matériel, occasionne une perte en soude utilisable et produit de l'acide borique, fort impur du reste.

Ce fait avait déjà été constaté en France, il y a plus de quarante ans, par Payen, et ce chimiste ne dut alors son échec qu'à la difficulté de se procurer la matière première dans un pays où les moyens de communication se sont rapidement développés pendant ces dernières années, mais nullement au procédé de fabrication, qui reste, en 1888, ce qu'il était en 1850, si nous en croyons M. Witting.

Dosage volumétrique de l'acétone dans l'alcool méthylique ; J. MESSINGER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 336).

— Il est très important, au point de vue de la fabrication des couleurs d'aniline, de savoir apprécier la pureté d'un esprit de bois et surtout de pouvoir y doser rapidement et simplement l'acétone. M. Krämer a décrit (*Ibid.*, t. 12, p. 1000 ; *Bull.*, t. 24, p. 618) un procédé fondé sur ce fait remarquable, signalé par M. Lieben (*Lieb. Ann. Ch.*, suppl., t. 7, p. 218 et 377), savoir, que l'esprit de bois, traité par l'iode en présence des alcalis, ne fournit point d'iodoforme ; l'apparition de ce produit dénote l'alcool éthylique ou l'acétone. On arrive à doser ce dernier produit en agitant l'esprit de bois à essayer avec une solution d'iode dans la soude, puis ajoutant de l'éther et agitant de nouveau pour rassembler l'iodoforme, évaporant l'éther et pesant le résidu formé d'iodoforme. Mais cette méthode est évidemment peu pratique.

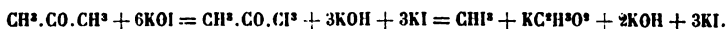
L'auteur a trouvé un bon procédé de dosage volumétrique fondé sur une réaction découverte par MM. Orndorff et Jessel (*Amer. Chem. Journ.*, t. 10, p. 333) ; ceux-ci ont montré que l'acétone, traitée par le chlorure de chaux, fournit du chloroforme, de l'acétate de calcium, du chlorure de calcium et de la chaux (il se

fait d'abord de la trichloracétone $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CCl}_3$). La quantité de chlore actif détruit est donc proportionnelle à celle de l'acétone. L'auteur remplace la chaux par la potasse et le chlore par l'iode.

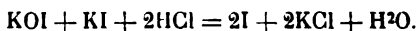
Traisons de l'iode par de la potasse étendue; il se fait de l'hypo-iodite et de l'iodure de potassium :



Cet hypo-iodite ne donne rien par l'alcool méthylique, tandis qu'en présence de l'acétone il réagit comme il a été dit :



En somme, 1 molécule d'acétone détruit 3 molécules (6 atomes) d'iode actif. Il suffit donc d'employer dans la réaction un excès d'iode en solution potassique, et de titrer celle-ci par l'hyposulfite après l'avoir acidulée :



La différence des titres, avant et après la réaction sur l'esprit de bois, mesure l'acétone qui s'y rencontre. Quant à l'alcool éthylique, il ne réagirait qu'à chaud.

On a besoin pour le dosage : 1° d'une solution d'iode renfermant 5 fois moins de ce corps qu'une solution normale; 2° d'une liqueur décime d'hyposulfite de sodium; 3° d'acide chlorhydrique de densité 1,025; 4° d'une lessive de potasse (56 gr. de KOH dans 1 l. d'eau) (1); 5° d'un flacon bouché de 250 centimètres cubes; 6° d'une pipette de 1 centimètre cube, divisée en dix ou cent parties égales; 7° empois d'amidon.

L'analyse se fait comme il suit : à 20 ou 30 centimètres cubes de lessive de potasse, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes de l'esprit de bois à essayer. On agite le tout dans le flacon bouché. On introduit alors un volume mesuré de la liqueur d'iode (20 à 30 cc.), on agite encore, puis on acidule par l'acide chlorhydrique (20 à 30 cc.). On verse ensuite un excès de liqueur décime d'hyposulfite avec de l'amidon, et on titre de nouveau, avec la solution d'iode.

Soit m l'iode libre trouvé, y le poids d'acétone, on a

$$y = m \frac{31^2}{631160} = m.0,07612.$$

Si l'on a mesuré n centimètres cubes d'esprit de bois, et si x est

(1) Éviter dans cette lessive la présence de nitrite ou introduire une correction relative à cet élément (en traitant une quantité connue de cette potasse par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, puis titrant par l'hyposulfite).

le poids d'acétone contenu dans 100 centimètres cubes, on a $x = \frac{m}{n} 7,612$ (en particulier si $n = 1$, on a $x = m. 7,612$). La liqueur d'iode renfermant par centimètre cube $0^{\text{sr}},0245$ d'iode, chaque centimètre cube de celle-ci correspond à

$$0,0254 \times 7,612 = 0^{\text{sr}},1933448 \text{ d'acétone,}$$

et si l'on a employé z centimètres cubes de liqueur d'iode, on a

$$x = \frac{z}{n} 0,1933448.$$

L'auteur a trouvé des résultats satisfaisants en l'appliquant à des mélanges formés en mélangeant des proportions connues d'acétone et d'alcool méthylique purs. Il donne ensuite des exemples de dosage de l'acétone dans des alcools méthyliques du commerce (un produit réputé pur renfermait $0,065 \text{ 0/0}$ d'acétone).

L. B.

Sur la présence normale de l'acide borique dans le vin; G. BAUMERT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3290). — L'auteur a constaté, au moyen de la réaction du curcuma, la présence de l'acide borique non seulement dans un grand nombre de vins, mais même dans toutes les parties des ceps de vigne de diverses provenances. L'acide borique n'est donc pas caractéristique des vins de certaines localités (par exemple Californie); il provient du sol, tandis qu'on aurait pu croire que cet acide aurait été ajouté au vin comme antiseptique. Ces résultats sont d'accord avec ceux annoncés par MM. Soltsien (*Pharm. Zeit.*, t. 33, p. 312) et Ripper (*Weinbau und Weinhandel*, 1888, n° 36).

L. B.

Considérations théoriques sur la teinture; ED. KNECHT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2804). — L'auteur a émis précédemment l'idée que les fibres animales renferment des groupes basiques et acides qui se combinent aux matières colorantes acides ou basiques pour former des laques insolubles. Cette supposition a déjà été confirmée pour ce qui concerne les matières colorantes basiques, tandis qu'on n'a aucune preuve de son exactitude pour les matières colorantes acides.

D'après les recherches de l'auteur sur l'absorption des acides par la laine, il paraît très probable que la laine renferme un groupement fortement basique; il n'est cependant pas arrivé jusqu'ici à isoler ce principe.

La laine se dissout presque complètement lorsqu'on la fait bouillir avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau. La solu-

tion brune qui en résulte, après avoir été diluée, fournit, avec les solutions aqueuses des matières colorantes artificielles acides, des précipités fortement colorés, insolubles dans l'eau et les acides étendus, solubles par contre dans les alcalis. Les acides précipitent de nouveau ces solutions. L'auteur supposait que cette propriété de fournir des laques provenait de la leucine, de la tyrosine ou de quelque autre acide amidé renfermé dans la laine; mais il a pu se convaincre que ni la leucine ni la tyrosine ne donnent lieu à des phénomènes de ce genre. Il a séparé les laques formées dans les conditions ci-dessus par le ponceau 6 R de Casselli et le bleu soluble et en a étudié les propriétés.

Lorsqu'on dissout la laine dans une lessive de soude étendue, la solution obtenue, acidulée par l'acide sulfurique et filtrée, fournit également, avec les matières colorantes, des laques insolubles.

Une solution de soie dans l'acide sulfurique étendu fournit aussi, avec le ponceau et le bleu soluble, des laques insolubles.

Il est par conséquent prouvé que les fibres animales renferment une substance susceptible de former des laques insolubles avec les matières colorantes artificielles acides et capables de teindre sans mordant; il reste à savoir si cette substance se trouve originellement dans la fibre, ou si elle se forme peu à peu pendant la teinture (sur bain acide); c'est ce que l'auteur se réserve d'examiner.

F. R.

Expériences agricoles avec le sulfate ferreux comme engrais pendant l'année 1886; A. B. GRIFFITHS (*Chem. Soc.*, t. 51, p. 215). — Suite et confirmation des mémoires précédents de l'auteur sur le même sujet (*Ibid.*, t. 49, p. 117; *Bull.*, t. 50, p. 78).

L. B.

Analyse de l'eau du Nil; A. MÜNTZ (*C. R.* 1888, t. 107, p. 231). — La quantité d'azote nitrique contenu dans l'eau du Nil est très faible (1^{mg},067, 1^{mg},052, 0^{mg},519 par litre), et on ne peut attribuer à cette influence la fertilité de la vallée du Nil.

P. A.

Sur quelques points relatifs à la composition des sels et sur la fertilité de la prairie de Manitoba; J. B. LAWES et J.-H. GILBERT (*Chem. Soc.*, t. 47, p. 380-422). — Nous nous bornerons à mentionner le titre de ce mémoire, vu son étendue, sa nature et sa date.

L. B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 JANVIER 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont proposés comme membres résidants :

M. CHADY, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. SAUVAGEAT (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, présenté par MM. VERNEUIL et BECQUET.

Sont proposés comme membres non résidants :

M. MONCOUR, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. DU CLOSEL, ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et CH. COMBES.

M. TANRET a obtenu, dans les traitements du seigle ergoté par l'alcool et l'éther, un produit analogue à la cholestérine, mais en différant par sa composition et ses propriétés. Ce corps, que M. Tanret appelle l'ergostérine, cristallise en paillettes et en aiguilles dans l'alcool et l'éther et est un alcool monoatomique. La cholestérine ayant pour formule $C^{25}H^{44}O^2.H^2O^2$, celle de l'ergostérine $C^{25}H^{40}O^2.H^2O^2$.

MM. HANRIOT et SAINT-PIERRE ont montré que le triphénylméthane, préparé par la réaction de la benzine cristallisable sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium, renferme une certaine quantité d'homologue supérieur dû à la présence du toluène dans la benzine.

Le point de fusion n'est pas modifié; mais, par l'oxydation, on obtient de l'acide benzoyl-benzoïque et un peu d'anthraquinone. Le triphénylméthane pur se décompose par oxydation profonde au moyen du mélange chromique en donnant du gaz carbonique et la quantité presque théorique de benzophénone.

M. l'abbé J. HAMONET expose la suite de ses recherches relatives à l'action du perchlorure de fer anhydre sur les chlorures acides.

Le composé organo-métallique fourni par le chlorure de butyryle,

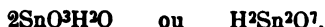
traité par l'alcool absolu, donne un éther ayant la composition du butyrylbutyrate d'éthyle $C^{10}H^{18}O^3$, qui bout à 213-214°. Traité par la potasse, il se décompose en donnant de l'alcool, du carbonate de potasse et de la butyrone. Ce corps est donc probablement un éther β acétonique correspondant à la formule $CH^3CH^2CH^2CO.C^2H^5$.



M. COLSON a obtenu en traitant la benzidine impure par la méthode de Skraup une base ayant pour composition $C^{22}Az^3H^{18}O^3$, fusible à 71°, que l'on peut entraîner par la vapeur d'eau; puis, reprenant par l'éther, une autre base fusible à 178°, qui paraît être un diquinolyle probablement identique à celui d'O. Fischer.

M. BIGOT a repris l'étude de l'action du chlorure d'iode sur l'alcool allylique; M. Henry avait conclu qu'il se formait de l'épichlorhydrine. M. Bigot croit qu'il se fait un isomère de l'épichlorhydrine.

M. Millot présente une note de M. SPRING sur une nouvelle combinaison oxygénée de l'étain. En traitant le chlorure stanneux par un excès de bioxyde de baryum pur, on obtient un composé colloïdal que l'on débarrasse du chlorure de baryum par dialyse. Ce composé évaporé a la composition



M. Spring se propose d'étudier l'action du bioxyde de baryum sur le chlorure stannique qui pourrait donner le composé Sn^2O^7 .

M. BERTHELOT expose à la Société une série d'expériences sur les réactions entre l'acide chromique et l'eau oxygénée, et signale les conditions dans lesquelles l'oxygène dégagé par les deux corps est en proportion égale; ou bien dans le rapport de 3 : 5; ainsi que celles où la décomposition de l'eau oxygénée peut être illimitée. Il donne l'explication de ces diverses circonstances.

Séance de Chimie industrielle.

SÉANCE DU 1^{er} FÉVRIER 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres résidants :

M. CHADY, pharmacien, 77, rue des Fourneaux.

M. SAUVAGEOT (Louis-Auguste), 3, rue de Patay.

Sont nommés membres non résidents :

M. MONCOUR, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.

M. DU CLOSEL, ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon.

Sont proposés comme membres résidents :

M. POINTET (Gaston), à la Pharmacie Centrale, à Saint-Denis, présenté par MM. E. NOELTING et FRIEDEL.

M. LEPLAY, 104, rue Lafayette, présenté par MM. E. NOELTING et FRIEDEL.

M. GALL présente à la Société de l'acide carbonique liquide, fabriqué à l'usine de Villers-Saint-Sépulcre (Oise), et décrit les applications nouvelles de ce produit et la façon de l'employer.

L'acide carbonique est préparé par combustion du coke, lavé et transformé en bicarbonate de soude. On en dégage l'acide carbonique par l'ébullition. Ce gaz est comprimé à l'aide de pompes Compound, et refroidi à plusieurs reprises; d'abord à 6 atmosphères, puis à 25, et enfin à 50 ou 60 atmosphères.

Le gaz est séché au chlorure de calcium sous pression.

M. LECHATELLIER rend compte de recherches poursuivies au laboratoire de l'École des mines, par M. Brisse, sur la constitution des argiles plastiques. Les expériences ont été faites sur des argiles réfractaires très pures ne contenant en quantités notables que de la silice, de l'alumine et de l'eau. Les analyses ont montré que, défalcation faite du quartz, l'argile est principalement formée par un silicate défini $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$ ayant même composition que celui du kaolin, tout en possédant des propriétés distinctes.

Les formules brutes données par le calcul sont :

Argile de Namur.....	$2,45\text{SiO}_2. \text{Al}_2\text{O}_3. 2\text{HO}$
— de Balenc.....	$2,45\text{SiO}_2. \text{Al}_2\text{O}_3. 1,82\text{HO}$
— de Mussidan.....	$2,2 \text{SiO}_2. \text{Al}_2\text{O}_3. 2\text{HO}$

M. Voer a obtenu à la manufacture de Sèvres des résultats analogues.

Outre le quartz et le silicate d'alumine défini, les argiles paraissent renfermer de petites quantités de silice libre (argiles plastiques) ou d'alumine libre (bauxite blanche), qui font varier légèrement le rapport de la silice et de l'alumine, tandis que celui de l'eau à l'alumine reste rigoureusement constant.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 20. — Nouveaux appareils pour la concentration des extraits dans le vide ; par M. L.-A. ADRIAN.

Depuis l'établissement de notre usine de Courbevoie (1867) notre attention s'est spécialement portée sur l'emploi du vide comme moyen rationnel d'éviter, dans la mesure du possible, l'altération causée par l'action simultanée de l'air et de la chaleur pendant la concentration des extraits pharmaceutiques.

Nous connaissons les efforts tentés dans cette direction avant nos propres recherches (1), et nous avons été à même de constater que la concentration dans le vide des liquides extractifs présente des particularités, des difficultés pourrions-nous dire, que n'offrent point, à des degrés égaux, la cuisson des jus sucrés et celle des extraits tinctoriaux, pour ne parler que de ces deux sortes de produits industriels.

Dès le début de nos recherches, nous avons été frappé de ce fait que, dans tous les appareils connus, l'action de la chaleur sur les solutions végétales ne pouvait s'obtenir avec précision : tantôt le double foud chauffé directement était amené à une température qui détruisait partiellement les éléments actifs qu'il est important de conserver et communiquait aux extraits le *goût de cuit* observé dans ceux qui sont obtenus à l'air libre ; tantôt, pour éviter ce grave inconvénient, on avait recours au bain-marie, qu'on n'était pas non plus arrivé à régler d'une manière satisfaisante, surtout dans les appareils de la grande industrie.

Nous nous sommes efforcé de remédier à ces défauts, et le premier appareil que nous avons fait construire en 1873 (2) comprend (*fig. 1*) :

- 1° Un évaporateur A ;
- 2° Un réservoir cylindrique B, destiné à retenir les parties liquides qui pourraient être entraînées pendant les ébullitions tumultueuses ;

(1) Travaux et appareils de Janisch (1819), de Barry (1820), de Virey (1823), de Redwood, de Granval (1849), d'Egrot (1855), etc.

(2) Cet appareil a figuré à l'Exposition universelle de 1878, dans un tableau gravé représentant une vue d'ensemble de l'usine, et en particulier de l'atelier des extraits.

3° Un second réservoir C, muni intérieurement de disques perforés, ayant pour effet de diviser en pluie l'eau qui sert à conden-

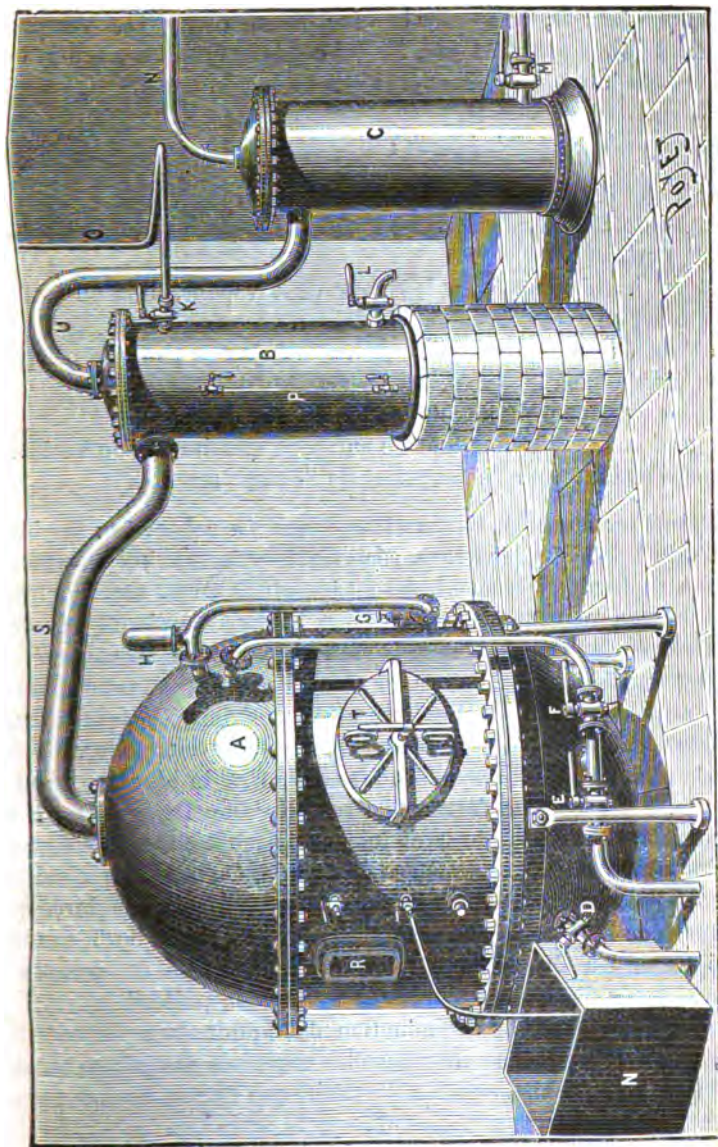


Fig. 1.

ser les vapeurs. Cette eau, aspirée par l'effet du vide, est amenée par le tube N plongeant dans un puits.

L'évaporateur A, d'une capacité de 1000 litres environ, est cylindrique, et terminé, haut et bas, par des calottes hémisphériques à double enveloppe : ces trois organes principaux sont reliés, A et B par le gros tube S; B et C par le tube col de cygne U. L'aspiration de la pompe à vide (*fig. 2*), qui entraîne en même temps les vapeurs condensées et l'eau ayant servi à la condensation, se fait par le conduit à robinet M.

Les organes accessoires sont :

N, récipient contenant le liquide à concentrer.

G, tube à robinet pour l'introduction de la vapeur dans le double fond supérieur.

F, robinet à trois voies pour le retour de la vapeur, déjà en partie refroidie, dans le double fond inférieur.

E, robinet d'introduction de l'eau froide injectée par une pompe non visible dans le dessin.

D, retour de vapeur du double fond inférieur.

R, regard en verre permettant de suivre la marche de l'opération.

T, trou d'homme pour l'enlèvement de l'extrait terminé.

Le fonctionnement de l'appareil est facile à concevoir : le vide est d'abord fait dans les trois récipients, puis 150 kilogrammes environ de liquide à concentrer sont introduits en A. On chauffe, on réglant au moyen des robinets E et F, l'arrivée simultanée de la vapeur et de l'eau froide, et la matière peut ainsi être amenée, pendant tout le temps de l'évaporation, à une température constante, accusée par un thermomètre plongeant dans l'évaporateur.

L'ébullition commence bientôt avec condensation de la vapeur dans le récipient C et jusque dans les cylindres de la pompe pneumatique. Pour assurer l'étanchéité parfaite de cette dernière, les cylindres sont remplis d'eau et les pistons se meuvent sous une couche d'environ 20 centimètres de liquide. On n'a plus ainsi à craindre l'échauffement des pièces, quelles que soient la durée et la vitesse de la marche : un trop-plein, tube en forme de T coudé placé au milieu du bâti qui relie les deux corps de pompes, rejette l'excès d'eau dans une bêche ou dans un puisard.

Au fur et à mesure de la diminution du liquide dans l'évaporateur, on en fait pénétrer de nouvelles quantités jusqu'à ce qu'on ait obtenu 25 à 30 kilogrammes d'extrait, que l'on enlève pour recommencer une nouvelle opération.

Remarquons, en passant, que le chauffage du dôme de l'évaporateur A a uniquement pour but d'empêcher la condensation des vapeurs avant leur passage dans le conduit S.

L'appareil que nous venons de décrire a été également appliqué avec succès à la concentration des eaux-mères du sulfate de quinine, par M. Taillandier, d'Argenteuil, dès 1879, et plus tard, en 1881, par M. Armet de l'Isle : il constitue un progrès évident sur ce qui avait été fait auparavant; mais nous avons trouvé à son emploi deux défauts principaux : 1° la forme sphérique du fond et la profondeur de l'évaporateur A sont de sérieux empêchements à l'enlèvement rapide et facile de l'extrait, surtout s'il est complètement desséché; 2° la masse du liquide n'étant pas agitée, la surface seule se trouve réellement soumise à l'action du vide, et, vers la fin de l'opération, la matière épaissie se recouvre d'une croûte résistante qui ne laisse passer que difficilement les bulles de vapeur; il devient alors nécessaire de chauffer davantage, et le but que l'on poursuit, évaporer à une basse température et à l'abri du contact de l'air, ne se trouve pas complètement atteint.

Pour obvier à ces inconvénients, nous avons dû apporter de notables changements dans les dimensions et l'agencement des divers organes, et nous avons fait construire un appareil oscillant qui fonctionne dans notre usine depuis environ deux ans.

En voici la description (*fig. 2*) :

A est un évaporateur cylindrique en cuivre étamé, à fond plat, d'une capacité de 700 litres et dont le diamètre est égal à quatre fois la hauteur; il est muni aux extrémités d'un même diamètre de deux larges trous d'homme L (un seul est vu dans la figure), pouvant être fermés hermétiquement par un plateau serré sur une couronne de caoutchouc à l'aide d'une vis à griffes.

Le dessus et le dessous de l'évaporateur sont à double enveloppe : celle du dessus D est alimentée par une prise de vapeur F, dont le retour est G; celle du dessous est chauffée par une circulation d'eau chaude amenée par la pompe V, et, sur le trajet du tube de retour X, conduisant l'eau dans une bêche non représentée dans le dessin, se trouve un thermomètre qui donne d'une façon précise le degré de chaleur du bain-marie.

L'eau d'alimentation de la pompe est maintenue à la température voulue au moyen d'un mince filet de vapeur.

L'évaporateur A est porté sur un axe Z, reposant sur les deux bâtis MN, et le mouvement d'oscillation autour de cet axe est obtenu de la manière suivante : à la double enveloppe inférieure est solidement fixée une pièce métallique dont l'extrémité la plus basse vient s'engager dans une rainure pratiquée dans la came Q, laquelle reçoit un mouvement de rotation de l'axe P armé à mi-longueur d'une vis sans fin. Le volant placé en avant de la roue d'en-

grenage est destiné à la mise en marche ou à l'arrêt de la came, et cela indépendamment du mouvement de la pompe V.

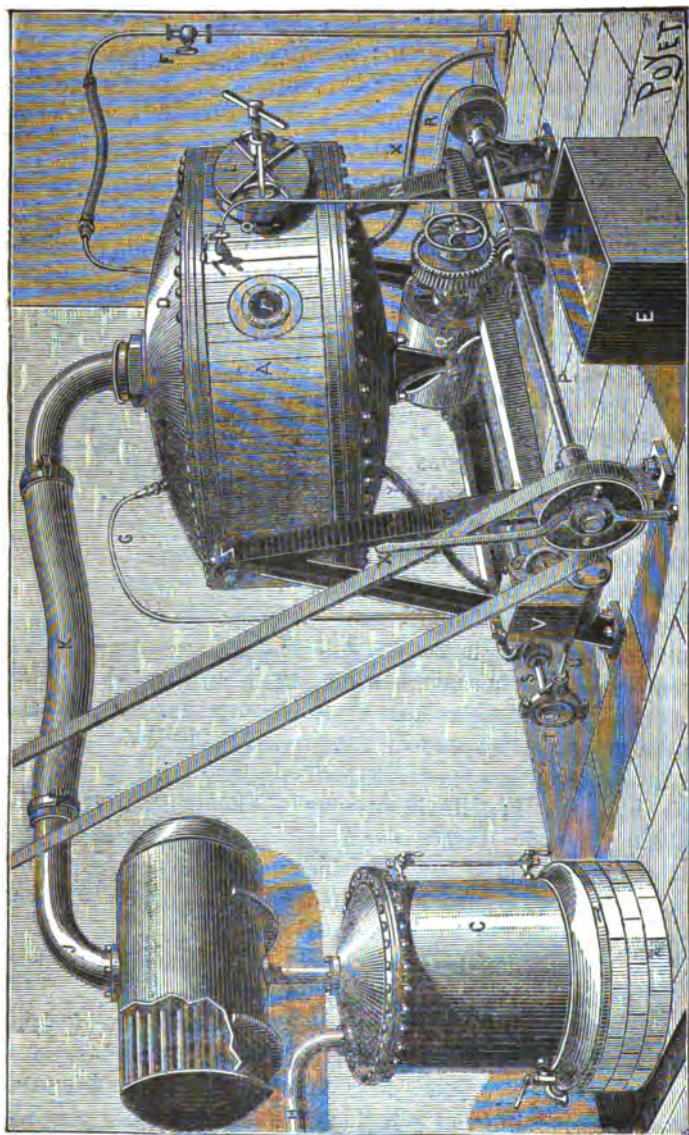


Fig. 2.

L'évaporateur est surmonté à sa partie supérieure par un très large tube coudé, communiquant par un caoutchouc K avec un

réfrigérant tubulaire J à grande surface de refroidissement (400 tubes); ce condenseur, refroidi par un courant d'eau, est en communication, par sa partie inférieure, avec le collecteur C, qui permet de mesurer la quantité d'eau évaporée.

Le vide est produit et maintenu par une puissante machine pneumatique, mise au moyen du tube H, en communication avec le réservoir C.

Deux regards en verre R, placés en face l'un de l'autre, permettent de suivre l'opération, et l'introduction du liquide a lieu par le tube à robinet qui plonge dans la cuve E; enfin, pour éviter la condensation qui se produirait le long des parois verticales de l'évaporateur, ce dernier est revêtu d'une chemise en bois, semblable à celle dont on enveloppe les cylindres des machines à vapeur.

Ce nouvel appareil nous a donné les meilleurs résultats, surtout pour la préparation des extraits secs, et son fonctionnement est des plus simples : toutes les ouvertures étant bouchées, on fait le vide, puis on y introduit 80 litres environ du liquide à évaporer, et l'on chauffe en faisant arriver de la vapeur dans la calotte supérieure et de l'eau à 80° dans celle du dessous. La machine pneumatique étant mise en marche, on fait en même temps fonctionner l'oscillateur (1), qui, basculant d'avant en arrière, entretient dans le liquide un mouvement de va-et-vient qui renouvelle constamment les surfaces, et rompt à tout instant la pellicule qui tendrait à se former, comme cela se produisait dans notre premier appareil.

Cette agitation incessante augmente sensiblement la rapidité de l'évaporation qui, dans les conditions que nous venons d'énoncer, atteint facilement le chiffre de 50 litres à l'heure sans que le thermomètre placé à l'intérieur de la calandre marque plus de 35 à 36°; l'alimentation du bain-marie avec de l'eau presque bouillante, à 95° par exemple, n'a surtout pour effet que d'accélérer l'évaporation, mais la température intérieure ne dépasse pas 38°.

Dans le cours de nos expériences nous avons pu, à la basse température de 30°, évaporer 20 litres à l'heure, résultat que nous n'aurions pas obtenu dans notre appareil fixe, et nous sommes ainsi parvenu à concentrer des liqueurs aromatiques en leur conservant tous leurs principes odorants.

L'enlèvement de l'extrait terminé se fait avec la plus grande fa-

(1) Les oscillations peuvent être graduées de 8 à 20 à la minute; nous nous en tenons généralement au premier de ces chiffres.

cillité : s'il est de consistance molle, après avoir fait rentrer l'air, on ouvre un des trous d'homme et, par un mouvement de bascule, on déverse tout le contenu de l'appareil dans un vase placé au-dessous ; s'il s'agit d'un extrait de consistance pilulaire, ou tout à fait sec, les deux trous d'homme sont ouverts simultanément et la matière est râclée vivement pendant qu'elle est encore chaude.

En résumé, l'emploi de ce nouvel appareil nous permet d'obtenir, à une température qui n'est pas susceptible de les altérer dans leur constitution intime, des extraits qui possèdent, à un degré marqué, l'odeur et la saveur des substances dont ils sont tirés ; de plus, au lieu de présenter la couleur brune plus ou moins noirâtre des extraits préparés au bain-marie, ils sont translucides, d'un blond rougeâtre, et leurs solutions, presque limpides, à peine colorées, indiquent le peu d'altération subie par la matière organique.

Nous avons brièvement exposé, dans cette note, les résultats auxquels nous sommes parvenus en mettant à profit ce qui avait été fait avant nous, et ce que nous avait appris l'expérience, fruit d'une longue pratique. Nous avons lieu de penser que les détails dans lesquels nous sommes entré sont de nature à intéresser les personnes qui s'occupent d'évaporations industrielles dans le vide à basse température. Ces opérations sont toujours onéreuses, fort longues à exécuter ; nous avons réussi, nous en avons la conviction, à les rendre beaucoup plus pratiques et par suite moins coûteuses ; point sur lequel on est toujours obligé d'insister aujourd'hui en industrie.

N° 21. — De l'emploi du froid dans la préparation des extraits pharmaceutiques ; par M. L.-A. ADRIAN.

Le désir de soustraire les extraits à l'action destructive de l'air et de la chaleur pendant leur évaporation avait amené avant nous divers expérimentateurs à essayer l'action du froid sur les liqueurs extractives, en vue de séparer, plus ou moins complètement par la congélation, l'eau ayant servi de véhicule.

Les résultats obtenus étaient de nature à encourager la poursuite de ces essais : il ne nous semble pas cependant que ces tentatives aient jusqu'ici dépassé le cercle restreint des travaux de laboratoire. Armé des puissants moyens dont dispose actuellement l'industrie, nous avons à notre tour étudié cette question, et nous sommes arrivé à des résultats nouveaux et intéressants que nous consignons dans la présente note. Nul doute que, dans un avenir prochain, ce mode rationnel de concentration n'amène de sérieux

changements dans la fabrication des extraits pharmaceutiques ; c'est notre conviction, et, dès 1879, M. E. Schmitt, professeur à l'Université catholique de Lille, dans un travail très intéressant sur les extraits, s'exprimait ainsi (1) :

« Nous pouvons conclure. . . . ; nous concluons également que la préparation des extraits par voie de congélation, lorsqu'elle sera devenue plus pratique, sera la préparation la plus rationnelle, parce que tous les principes qui représentent le suc de la plante y seront certainement le moins altérés, le froid étant une condition de conservation et la chaleur une cause de destruction. »

Plus récemment, M. le professeur Carles, dans une « Note sur le quinium et les extraits de quinquina », disait (2) : « L'idéal serait donc de ne faire intervenir, pour enlever le dissolvant, ni air ni chaleur, et si jamais on pouvait y arriver, on aurait un véritable extrait pris sur le vif. »

Nos essais étaient commencés depuis longtemps lorsque cette phrase nous est tombée sous les yeux, et nous avons été heureux de nous trouver ainsi complètement en communauté de vues avec l'éminent pharmacologiste de Bordeaux.

La première tentative d'emploi du froid en pharmacie, dont nous ayons connaissance, eut pour auteur J.-Ch. Georges, pharmacien de la cour de Stockholm, qui, en 1799, publia, dans le *Journal de Pharmacie*, une note ayant pour titre *Manière de concentrer le suc de citron sans crainte de le décomposer*, et de laquelle nous extrayons les passages suivants :

« Les méthodes ordinaires et les plus connues, dont on s'est servi jusqu'ici pour conserver le suc de citron, n'ont pas toujours un égal succès, et il est d'autant plus utile d'en trouver une bonne que ce suc est d'un grand usage dans la préparation de plusieurs médicaments. Comme la quantité de mucilage et de flegme qu'il contient est la cause de sa prompte corruption, le moyen de le conserver et de le perfectionner est de le dépouiller de l'un et de l'autre.

« Pour enlever la partie muqueuse. . . . ; mais comme, après cela, il contient encore beaucoup de flegme qui serait un obstacle à sa conservation ultérieure et qui d'ailleurs allonge beaucoup trop l'acide, on doit le défléger.

« La congélation est un moyen qu'on peut employer avec suc-

(1) *Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine*, 1879, p. 56.

(2) *Union pharmaceutique*, août 1888, p. 371 ; d'après le *Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*.

cès : quatre ou cinq degrés de froid au-dessous du terme de la congélation suffisent pour produire l'effet qu'on désire. Il faut avoir attention d'enlever les cristaux de glace à mesure qu'ils se forment, et continuer ainsi jusqu'à ce que ceux qu'on retire paraissent, lorsqu'ils sont égouttés, avoir une saveur décidément acide.

« La quantité de liqueur diminue, il est vrai, par ce procédé; mais elle acquiert en qualité ce qu'elle perd en poids. »

L'observation de Georges était exacte ; aussi servit-elle de point de départ aux expériences de Mirabelli qui, dans ses *Leçons de chimie pharmaceutique* (1), recommande d'avoir recours à la congélation pour concentrer les acides végétaux, le vinaigre, le limon et toutes les solutions acides. Il fait en outre la remarque que ce procédé par le froid sera de beaucoup préférable à l'évaporation par la chaleur, pour extraire le sucre de l'urine des diabétiques.

En 1862, Robinet présentait à l'Académie de médecine un mémoire dans lequel il cherchait à démontrer les avantages de l'emploi du froid dans l'analyse des eaux, et peu de temps après, Ossian Henry appliquait la congélation à la concentration des eaux minérales, dans le but d'en faciliter le transport.

Enfin, en 1877, M. le professeur Alfonso Herrera (2) mit à profit la propriété qu'a l'eau en se congelant de se séparer des sels qu'elle contient, et chercha à l'appliquer à la concentration des solutions aqueuses destinées à la préparation des extraits pharmaceutiques. Il constate par l'expérience que lorsque l'eau se congèle *en partie*, les principes qu'elle a dissous restent en dissolution dans les liqueurs mères, et qu'il suffit de deux ou trois congélations successives pour obtenir des liqueurs suffisamment concentrées pour pouvoir être amenées à la consistance d'extraits en les exposant, dans des vases à large surface, soit à la chaleur solaire, soit à celle d'une étuve chauffée à 30° environ.

« Les extraits préparés avec soin par cette méthode, dit-il, représentent les propriétés des plantes et les principes susceptibles d'être modifiés sous l'influence de la chaleur restent inaltérés ; les principes volatils eux-mêmes ne sont pas dissipés, bien que la plus grande partie de l'eau ait été séparée par la congélation. »

La tentative de M. Herrera marque un pas en avant dans la nouvelle voie ; mais elle était cependant peu propre à donner des résultats réellement pratiques en raison de l'appareil employé, la

(1) *Bulletin de Pharmacie*, 1800, t. 1, p. 324.

(2) *American Journal of Pharmacy*, 1877, p. 437 ; *Journal de Pharmacie* 1878, t. 27, p. 149.

sorbetière, qui ne permettait d'agir que sur 2 ou 4 kilos de liquide à la fois au maximum ; en outre, M. Herrera ne faisait congeler qu'en partie la solution extractive, et il se servait ensuite de la presse pour séparer la glace de la liqueur-mère.

En nous plaçant dans les mêmes conditions que lui nous avons constaté que :

1° La quantité totale d'eau enlevée par trois congélations successives ne dépasse pas 60 0/0, et il en reste encore beaucoup à évaporer ;

2° La glace séparée contient dans ses interstices des quantités de liquide médicamenteux non congelé variant de 10 à 20 0/0 suivant la grosseur des cristaux, et malgré l'emploi d'une presse puissante.

De plus la dessiccation à l'air libre, soit à la chaleur solaire, soit dans une étuve chauffée à 30°, ne nous paraît pas exempte de reproches : il y a là certainement une source féconde d'altérations ultérieures des extraits, conséquence de leur contamination par les poussières organisées de l'atmosphère.

Nous nous sommes efforcé de remédier à ces derniers inconvénients en nous plaçant dans des conditions beaucoup plus favorables pour la congélation des liqueurs, ainsi que pour la séparation de la glace, et nous avons terminé l'évaporation dans le vide à une basse température au moyen de l'appareil dont nous avons donné la description dans la précédente note.

Nous avons eu recours pour la production du froid à une machine du type Mignon et Rouart avec laquelle, au moyen de l'ammoniaque liquide, nous obtenions facilement une température de — 20° et qui nous permettait d'opérer sur 200 kilos de liquide à la fois. La solution végétale, préparée par l'une des méthodes ordinaires (macération, digestion, décoction, infusion, etc.) et filtrée au filtre-pressé, est versée dans les moules de la glacière et la congélation est poussée assez loin pour que les blocs de glace arrivent à une température de — 10°. A ce moment les blocs sont très durs ; on les détache des moules en passant rapidement ces derniers dans l'eau chaude, et on les porte aussitôt dans une machine broyeuse spéciale de notre invention qui les réduit à l'état neigeux en moins d'une minute. Cette neige est ensuite placée dans uneessoreuse d'un type particulier marchant à une très grande vitesse.

L'opération de l'essorage se fait sur 25 kilos de neige à la fois et dure à peine vingt minutes ; on sépare ainsi du premier coup à l'état solide 75 0/0 d'eau à peu près dépourvue de principes solu-

bles, et l'extrait fluide ainsi obtenu est congelé de nouveau à une température plus basse que la première fois (— 20° par exemple); puis le broyage et l'essorage ont lieu comme précédemment.

Après cette seconde congélation (1) et en opérant sur 100 kilos de liquide, par exemple, il sort de l'essoreuse 12 à 15 kilos d'un extrait sirupeux, déjà très concentré et qui, dans notre nouvel appareil à évaporer dans le vide, peut être rapidement amené à la consistance convenable, à une température ne dépassant pas beaucoup 30°; les conditions de préparation des extraits sans chaleur et à l'abri du contact de l'air se trouvent donc ainsi réalisées d'une façon pratique.

Ces extraits, nous avons été à même de le constater, diffèrent sensiblement de ceux qui sont évaporés dans le vide, et encore plus de ceux qui sont préparés au bain-marie à l'air libre : ils sont peu foncés en couleur, donnent des solutions à peine troubles et présentent au plus haut degré les caractères organoleptiques des substances qui les ont fournis. La différence est encore plus marquée pour ceux qui sont obtenus avec le suc des plantes fraîches : ils n'ont pas subi la clarification qui, ainsi que cela a été constaté depuis longtemps, leur enlève, en même temps que l'albumine, une partie de leurs principes actifs. Ils doivent présenter certainement une action thérapeutique plus énergique que les extraits des mêmes plantes préparés par le procédé usuel.

Il y aurait donc lieu, croyons-nous, si ce procédé se généralisait, à vérifier expérimentalement l'action des extraits ainsi obtenus, tout au moins celle des plantes actives telles que la belladone, le jusquiame, la ciguë, etc.

Depuis longtemps on a observé que certains extraits laissent, au bout de quelque temps de préparation, déposer des corps de nature minérale ou organique, cristallisés ou amorphes, qui les rendent grenus et diminuent leur solidité : tels sont l'asparagine, le nitrate de potasse, le chlorure de potassium, le tannin oxydé, etc. D'un autre côté, nous avons fait la remarque, et aussi nombre de praticiens avant nous, que les extraits amenés à un certain état de concentration, tout en étant encore liquides, et abandonnés au repos dans un endroit frais, présentaient, au bout d'un certain

(1) L'emploi de la congélation a des limites et il ne faudrait pas en effet croire qu'un troisième et même un quatrième traitement par le froid permettrait de concentrer indéfiniment les liqueurs : arrivé à un point que l'expérience apprend à connaître il faut s'arrêter; d'ailleurs, la congélation des substances végétales ne pourrait être poussée au delà d'un certain point sans amener la précipitation des principes solubles.

temps, un dépôt noirâtre insoluble (*apothème* ou *extractif oxygéné* des anciens chimistes) que l'on pouvait ensuite séparer en grande partie soit par décantation, soit en reprenant ces extraits par une quantité d'eau peu considérable. Ce mode de clarification est de pratique courante, mais laisse cependant à désirer, surtout pendant la saison chaude, en raison du temps qu'il demande, et nous avons été amenés naturellement à penser que là encore l'emploi du froid pourrait donner des résultats avantageux.

L'expérience a justifié nos prévisions et nous a permis de reconnaître qu'en maintenant à une température voisine du point de congélation un liquide extractif, amené déjà au degré maximum de concentration par la congélation, il suffit d'une journée pour effectuer la séparation de ces matières insolubles qui, dans les conditions ordinaires, ne se seraient déposées qu'après un temps beaucoup plus long : décantant ou filtrant ensuite, sans laisser la température s'élever, et amenant à consistance convenable, nous avons pu ainsi obtenir, dans un temps relativement court, des extraits bien solubles et dont la solution était limpide.

Mais comment pouvoir réaliser d'une façon pratique et continue cette basse température ? Il faudrait pour cela opérer dans une eau refroidie artificiellement et aménagée comme celles qui ont été installées dans certaines grandes villes pour la conservation des viandes fraîches. Ne pouvant nous mettre dans ces conditions, nous avons essayé de nous en rapprocher, en faisant construire une chambre de dimensions restreintes, sorte d'étuve réfrigérante, s'il est permis d'employer cette expression, et qui peut suffire au refroidissement de 200 kilos. de liquide à la fois.

C'est, à proprement parler, une armoire munie : 1° de tablettes sur lesquelles sont posés les flacons remplis des liquides à clarifier ;

2° D'un tube en fer de 20 mètres de longueur, se développant de bas en haut à l'intérieur, et présentant une surface refroidissante de 6 mètres carrés.

Dans ce tube est établie, à l'aide d'une pompe, une circulation de chlorure de calcium liquide refroidi par la machine à glace (1).

Deux des faces de cette armoire sont vitrées, pour permettre de suivre la marche de l'opération, et, afin de prévenir l'échauffement de l'atmosphère de la chambre par le rayonnement, les autres faces sont à doubles parois, avec un intervalle de 10 centimètres rempli de sciure de liège.

(1) Cette disposition générale avait été installée précédemment à la Morgue de Paris, par la maison Mignon et Rouart.

Lorsque les flacons contenant les liquides extractifs sont rangés sur les tablettes, on ferme soigneusement les portes et l'on établit la circulation du chlorure de calcium : au bout de quatre heures en moyenne, si le liquide refroidisseur est à -20° , la température de l'air de la chambre est descendue à $+1^{\circ}$ ou $+2^{\circ}$ et les liqueurs commencent à se troubler (1).

Vers la fin de la journée, on peut procéder : soit à la décantation, si le dépôt est bien rassemblée (extrait de gentiane, par exemple); soit à la filtration, si, plus tenu, il reste en suspension (extraits de belladone, ciguë, etc.); ces opérations doivent se faire à l'intérieur de l'armoire, qui n'est ouverte que le temps nécessaire à l'installation du siphon ou du filtre, et le liquide clair est reçu dans un récipient disposé à l'intérieur même de l'armoire.

Tels sont les premiers résultats que nous avons obtenus par l'application du froid à la préparation des extraits : ils nous ont paru de nature à intéresser les chimistes et les pharmaciens, et pour ce motif nous avons cru devoir les publier dès maintenant.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude en recherchant quelle différence présentent les extraits ainsi préparés au point de vue de la composition et de la richesse en principes actifs : ce sera l'objet d'un nouveau travail que nous avons l'intention d'entreprendre.

Avant de terminer, nous annonçons que M. Louis Lebeuf, chimiste à Argenteuil, a eu, dans un but analogue au nôtre, l'idée d'appliquer la concentration par le froid aux moûts de toutes natures (raisin, pommes, etc.), en vue d'en faciliter le transport et l'emploi dans les pays éloignés.

Nous constatons que ces essais, tentés sur une large échelle dans notre usine de Courbevoie, avec notre outillage, ont, comme nos propres essais, parfaitement réussi.

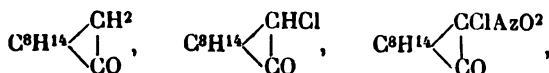
N° 22. — Sur la constitution et la fonction acétonique du nitrocamphre; par M. P. CAZENEUVE.

Nous avons démontré que le nitrocamphre est un véritable acide. Nous avons décrit une série de sels métalliques et même alcaloïdiques qui démontrent cette propriété (2). En adoptant pour le camphre la formule de Kekulé qui répond le mieux, pour le moment, à l'ensemble des faits, on peut suivre facilement la suite des transformations qui aboutissent au camphre nitré en passant par le

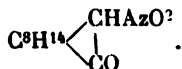
(1) Température ambiante $+15^{\circ}$.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1888.

campbre monochloré normal et le campbre chloronitré :



qui devient le campbre nitré



Le campbre chloronitré est un corps neutre. Mais, comme nous l'avons démontré, les métaux peuvent facilement remplacer Cl dans le groupe CClAzO^2 pour donner MAzO^2 , et enfin l'acide correspondant possédant le groupement CHAzO^2 , avec un H acide voisin de AzO^2 . Reste à démontrer le groupement CO. Ce groupement a été prouvé dans le campbre avec la phénylhydrazine, il a été prouvé également dans le campbre monochloré (1). Le campbre chloronitré et le campbre nitré qui en dérivent immédiatement par substitution doivent également le renfermer. Nous n'avons fait aucune tentative sur le campbre chloronitré. Mais nous avons fait réagir sur le campbre nitré sodique ou nitrocampbrate de soude, qui est un se neutre, le chlorhydrate de phénylhydrazine en grand excès dans les conditions prescrites par Fischer en présence de l'acétate de soude. Le campbre nitré sodique a été dissous à chaud dans l'alcool et bouilli plusieurs heures avec cinq fois le poids moléculaire de phénylhydrazine. Il s'est formé, par le refroidissement, un précipité en même temps que le liquide a pris une teinte jaune rouge. Ce précipité insoluble dans l'eau et même dans l'alcool froid a été dissous dans l'alcool bouillant. Ce dernier par refroidissement a abandonné des aiguilles très légères, faiblement colorées en jaune clair que nous avons analysées. Nous avons obtenu :

Substance employée.....	0,280
CO^2	0,810
H_2O	0,2396
Substance employée.....	0,345
Az.....	0,041

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^2$
C.....	78.89	"	79.33
H.....	9.50	"	9.17
Az.....	"	11.88	11.57

(1) L. BALBIANO, *Reale Accademia dei Lincei*, 1886.

La formule $C^{10}H^{22}Az^2$ correspond au produit provenant de l'action de la phénylhydrazine sur le camphre lui-même et dont la constitution correspond à l'expression $C^{10}H^{16}=Az-Az<\overset{H}{C^6H^5}$.

Ce corps ne fond pas. Il brûle avec une flamme éclairante. Est-il identique ou isomérique avec le produit retiré de l'action de la phénylhydrazine sur le camphre? Nous n'avons pas approfondi cette question. Un point intéressant dans cette action de la phénylhydrazine est la destruction du groupe AzO^2 qui se transforme sans doute en ammoniacque. Dans la liqueur, on retrouve de l'ammoniacque, mais qui peut provenir de la décomposition de la phénylhydrazine elle-même.

De cette expérience, on peut déduire que si AzO^2 était substitué dans un CH au lieu d'un CH^2 , sa stabilité serait plus grande. Le rendement obtenu dans cette réaction est toutefois très faible, 5 0/0 environ. Si on fait bouillir une demi-heure en solution hydraalcoolique le nitrocamphrate de soude avec deux fois seulement son poids moléculaire de phénylhydrazine le groupement $CHAzO^2$ ne paraît pas détruit. Le liquide colore toujours le perchlorure de fer comme le fait le nitrocamphre, sauf que la coloration est plus rosée, ce qui indique une modification du nitrocamphre. Le corps est resté acide et donne un précipité avec l'eau de baryte insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ce corps est peut-être $C^8H^{14}<\overset{CHAzO^2}{C}=Az-Az<\overset{H}{C^6H^5}$. Très altérable, nous n'avons pu le purifier suffisamment pour l'analyser.

En terminant cette note, nous donnerons quelques modifications au mode de préparation du nitrocamphre, lesquelles augmentent les rendements (1).

Ces camphres chloronitrés sont bouillis trente-cinq minutes avec le zinc-cuivre dans l'alcool à 93°. (Les proportions précédemment indiquées sont conservées.) On verse la solution alcoolique dans quatre fois son poids d'eau, additionnée de 50 millimètres d'acide chlorhydrique. Le précipité, recueilli et lavé, est dissous au bain-marie dans une lessive de soude. Il reste du camphre chloronitré inattaqué. Le nitrocamphrate de soude filtré est précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité, lavé avec l'alcool à 80° froid, est mis à cristalliser dans l'alcool à 93° bouillant, puis dans la benzine, si on veut obtenir de beaux cristaux.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 47, p. 920, 1887.

N° 33. — Sur un chlorhydrate de nitrocampbre. Formation d'un polymère par hydratation, le camphotrimétritriphénol; par M. P. CAZENEUVE.

I. — Le nitrocampbre α forme une combinaison avec l'acide chlorhydrique dans les conditions suivantes : on dissout 5 grammes de campbre nitré dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. On ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. On fait bouillir deux ou trois minutes. Après refroidissement, on ajoute deux volumes d'eau qui précipitent un corps d'abord visqueux, se solidifiant bientôt en une masse cristalline, qu'on lave avec l'alcool à 63° froid. On fait recristalliser dans la benzine; car l'alcool le décompose partiellement en l'hydratant et le polymérisant.

Ce chlorhydrate correspond à la formule $C^{10}H^{15}(AzO^3)O.HCl$. L'analyse a en effet donné :

Substance employée	0,25
CO ²	0,4675
H ² O	0,1507
Substance employée.....	0,412
AgCl.....	0,255
Soit Cl	0,0630

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{15}(AzO^3)O.HCl$.
C.....	51.00	"	51.39
H	6.69	"	6.42
Cl.....	"	15.20	15.58

Le chlorhydrate se présente sous forme de cristaux d'une grande blancheur, durs sous le pilon. Ils fondent de 127-128° en dégageant de l'acide chlorhydrique. Ils sont insolubles dans l'eau; ils s'altèrent à l'ébullition dans cette dernière, sans s'hydrater régulièrement. Il fait la double décomposition avec le nitrate d'argent. Il n'a pas d'action sur le perchlorure de fer, mais si on le chauffe au sein de l'alcool à 60°, légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique ou sulfurique ou azotique, en présence d'une trace de perchlorure de fer, il se développe une magnifique couleur violette vin nouveau. Sous l'influence des acides et de l'alcool aqueux, le chlorhydrate s'est décomposé en même temps que le corps s'est hydraté. La molécule perd ensuite son eau en se polymérisant avec apparition de la fonction phénolique. C'est là un véritable phénomène d'aldolisation.

On remarquera que la formation de ce chlorhydrate de nitro-camphre s'effectue aussi bien dans l'alcool à 93° ou l'alcool absolu. Il se forme à froid, mais par un contact prolongé de vingt-quatre heures, aussi bien qu'à 100°. Mais les conditions de préparation que nous avons indiquées, paraissent donner les plus forts rendements. Quand on étend d'eau pour précipiter le chlorhydrate dans la préparation, la solution qui surnage le précipité donne d'une façon intense la coloration rouge violet avec le perchlorure de fer, ce qui indique qu'à côté du chlorhydrate, il se forme constamment le produit de transformation du chlorhydrate.

II. — Pour préparer l'hydrate, puis le polymère que nous venons de signaler, on peut utiliser ce liquide mère ou partir du chlorhydrate. Ce dernier donne plus facilement un produit pur. On le fait bouillir avec cinq fois son poids d'alcool à 60°, additionné de 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le perchlorure de fer donne la coloration rouge violet signalée. Quelques secondes d'ébullition suffisent. Le liquide, étendu de trois fois son volume d'eau, est filtré, puis agité avec une petite quantité convenable d'oxyde d'argent humide, qui enlève l'acide chlorhydrique. On évite d'en ajouter un excès, qui se combinerait avec le produit de transformation. Une trace d'acide chlorhydrique n'a pas d'inconvénient. On évapore dans le vide sur l'acide sulfurique. Des cristaux, groupés en choux-fleurs, à peine colorés en jaune, se déposent. On les fait sécher entre du papier et on les fait recristalliser de la façon suivante en magnifiques aiguilles : On les chauffe avec dix à quinze fois leur poids d'eau au bain-marie. Ils se liquéfient au fond de l'eau dans laquelle ils se dissolvent d'ailleurs partiellement. On ajoute suffisamment d'alcool à 93° à ce liquide chaud pour dissoudre ce corps liquéfié dans l'eau. Par refroidissement de cette solution hydralcoolique, on obtient des aiguilles de plusieurs centimètres de long. On peut encore préparer ce polymère de la façon suivante : on fait bouillir un quart d'heure au réfrigérant ascendant 10 grammes de nitrocamphre additionné de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur au sein de 100 centimètres cubes d'alcool à 93°. On sature par le carbonate de baryte à la chaleur du bain-marie. On filtre après refroidissement, on ajoute 4 volumes d'eau distillée. On filtre après repos au froid. On évapore dans le vide sur l'acide sulfurique. Des cristaux d'une grande blancheur se déposent. On les fait recristalliser comme il est dit précédemment. Les carbonates ne sont pas décomposés par ce polymère : on élimine ainsi la plus grande partie de l'acide

chlorhydrique à l'état de chlorure de baryum pur, soluble dans l'alcool.

Ce corps donne à l'analyse élémentaire la composition brute d'un nitrocampbre hydraté; mais son sel barytique indique d'une façon certaine une molécule tricondensée; de plus, les réactions générales prouvent une modification de la fonction. Séché dans le vide, sur l'acide sulfurique, ce corps perd : 8,12 0/0 d'eau.

La formule $C^{10}H^{15}(AzO^2)O.H^2O$ ou $[C^{10}H^{15}(AzO^2)O]^3.3H^2O$ exige 8,37. L'analyse élémentaire a donné pour :

Substance employée	0,311
CO ²	0,6901
H ² O	0,2169
Substance employée	0,35
Az	0,02464

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$.
C.....	60.57	"	60.91
H	7.74	"	7.61
Az	"	7.04	7.10

Hydraté, ce corps fond à 75°. Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, il fond à 98°. Il a perdu 3 molécules d'eau. Il correspond à la formule trimère : $[C^{10}H^{15}(AzO^2)O]^3.3H^2O$, que nous allons prouver par le sel barytique. Ce polymère a les caractères d'un phénol légèrement acide. Il ne rougit pas le tournesol et ne décompose pas les carbonates à l'ébullition. Il n'est pas réduit par la phénylhydrazine et donne avec le chlorure d'acétyle un dérivé

acétylé avec dédoublement. On obtient le corps $C^8H^{14} \begin{cases} CAzO^2 \\ | \\ COC^2H^3O \end{cases}$ que nous décrirons prochainement, éther acétylique d'un phénol nitré isomérique qui apparaît sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré soit aux dépens du nitrocampbre, soit aux dépens de ce polymère.

Ce polymère colore en rouge sang le perchlorure de fer, lorsqu'il est en solution hyalcoologique neutre; mais, en solution acide, il le colore en rouge violet, vin nouveau, très éclatant, que l'ébullition altère. Il subit dans ce cas-là une modification. Il est peu soluble dans l'eau, mais assez soluble dans l'alcool. En solution aqueuse, il donne un précipité avec l'eau de baryte, qui augmente par l'agitation. En évitant d'ajouter cette dernière en excès

ce précipité donne à l'analyse les chiffres suivants, après dessiccation à 110°.

Substance employée	0,2915
CO ²	0,525
H ² O	0,1568
Substance employée	0,4112
Az	0,02524
Substance employée	0,611
Ba	0,1179

Soit, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour [C ¹⁰ H ¹⁴ (AzO ²)O] ³ BaH.
C.....	49.12	»	»	49.58
H.....	5.97	»	»	5.78
Az.....	»	6.14	»	5.78
Ba.....	»	»	19.29	19.00

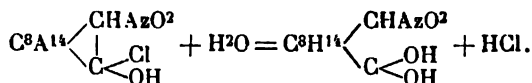
L'analyse de l'eau d'hydratation a donné :

Substance employée	0,561
H ² O	0,0406
Soit pour cent.....	7.23

La formule [C¹⁰H¹⁴(AzO²)O]³BaH.3H²O exige 6.99. Le dosage des éléments ne laisse aucun doute sur la nature de ce polymère.

III. — En partant de la formule du camphre nitré que nous avons adoptée C⁸H¹⁴ $\begin{matrix} \diagup \text{CHAzO}^2 \\ | \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$, on peut se rendre compte de cette

suite de transformations. Le chlorhydrate serait: C⁸H¹⁴ $\begin{matrix} \diagup \text{CHAzO}^2 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix} \end{matrix}$, corps donnant facilement avec l'eau en présence de l'alcool et des acides, un produit d'hydratation.

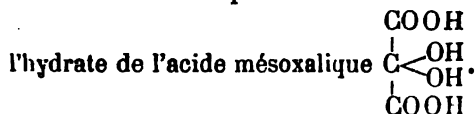


Ce corps C⁸H¹⁴ $\begin{matrix} \diagup \text{CHAzO}^2 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix} \end{matrix}$, serait le corps qui colore en rouge

violet le perchlorure de fer, corps instable qui se modifie à l'ébullition au contact des bases, qui n'est stable qu'en solution aqueuse à froid en présence des acides minéraux étendus.

Ce corps hypothétique que nous n'avons pu saisir que grâce à

sa réaction avec le perchlorure de fer est comparable pour nous à



Il a une grande tendance à devenir $\left(\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} | \\ \text{CAzO}^2 \\ | \\ \text{COH} \end{array} \cdot \text{H}^2\text{O} \right)^3$. Les

trois molécules se soudent par les atomicités devenues libres ; en même temps le corps devient alcool ou plutôt phénol, et ce corps colore en rouge sang le perchlorure de fer pour redevenir en présence

des acides étendus : $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \text{CHAzO}^2 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$. Mais, en présence de l'a-

cide chlorhydrique concentré, on obtient finalement le corps

$\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \text{CAzO}^2 \\ || \\ \text{COH} \end{array}$ avec échange de deux atomicités entre les car-

bones, corps stable dont nous avons fait une étude approfondie, que nous publierons prochainement. D'ailleurs, le nitrocampbre lui-même, bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, donne d'emblée ce phénol nitré isomérique, sans passer par les intermédiaires. Il est probable qu'il se forme encore un chlorhydrate de nitrocampbre qui se décompose en donnant naissance à ce phénol nitré isomérique.

Les faits que nous venons de relater pour être curieux, ne sont pas des faits uniques dans l'histoire du campbre. La transformation du CO acétonique du campbre en COH phénolique trouve un exemple dans le carvacrol formé par l'action de l'iode.

Nous ne pouvons moins faire que de rapprocher cette modification isomérique des phénomènes présentés par l'aldéhyde qui se polymérise et s'aldolise sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La formation de ce corps que nous appelons *campbrotrinitrophénol*, pour rappeler son origine, sa composition et sa fonction est formé en vertu d'une véritable aldolisation avec condensation.

Nous ne concluons pas pour cela que le nitrocampbre est un acide aldéhyde. Il est acide-acétone. L'hydrogène du groupement CHAzO^2 donne au CO un caractère spécial qui rapproche le nitrocampbre des aldéhydes, sans qu'il soit nécessaire d'admettre un groupement COH aldéhydique.

La formation du chlorhydrate de nitrocampbre nous paraît un fait intéressant comme intermédiaire de la polymérisation. Le

chlore, sans doute, s'empare de l'hydrogène d'un groupement CHAzO^2 dans une molécule voisine et détermine la polymérisation.

Pour l'aldéhyde, on soupçonne assurément la formation passagère d'un chlorhydrate ; mais on n'a pu l'isoler.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Oxydation des oléfines et des alcools de la série allylique; G. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1230). — Les résultats de ce mémoire montrent que dans l'oxydation des oléfines on obtient toujours les glycols correspondants, tandis que les alcools non saturés fournissent des glycérines.

L'agent oxydant choisi est le permanganate de potassium en solution neutre à 1 0/0 ; on l'ajoute par petites portions au corps oxydable, hydrocarbure ou alcool, dissous dans l'eau. Si l'hydrocarbure est peu soluble, tel est l'isodibutylène, on pourra, sans inconvénient, employer des solutions de permanganate un peu plus concentrées ; mais il faut toujours avoir soin d'arrêter l'oxydation quand 1 atome d'oxygène a pu réagir sur 1 molécule d'alcool ou d'hydrocarbure ; on distille alors dans un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation, qui présente toujours les caractères des aldéhydes, est traité par l'oxyde d'argent. On distille de nouveau, on examine les produits volatils, et l'on fait cristalliser les sels d'argent. Le résidu de la première distillation est filtré puis traité différemment, suivant que l'on a opéré sur un hydrocarbure ou sur un alcool.

1° Cas d'un hydrocarbure. Le liquide est saturé par l'acide carbonique, et traité par le carbonate de potassium. Les glycols sont extraits par l'éther, et l'on enlève par l'alcool les sels alcalins qui ont pris naissance.

2° Cas d'un alcool. Le liquide filtré est évaporé et réduit à 200-300 centimètres cubes, puis traité par CO^2 et enfin amené à consistance sirupeuse. Le mélange éther-alcool enlève les glycérines ; le résidu sert à l'étude des acides qui se sont formés.

L'isobutylène a donné, par cette oxydation, le glycol isobutylé-

nique, de l'acétone, les acides acétique et oxyisobutyrique. L'isopropyléthylène a fourni le glycol correspondant, de l'acétone, l'aldéhyde isobutyrique, de l'acide formique et un acide acétonique qui doit être l'acide isobutyrylformique. L'éthylène se transforme en glycol et acide formique. Le triméthyléthylène donne un mélange de deux glycols amyliques avec un peu d'acétone et d'aldéhyde. Ces deux composés s'oxydant aussi, on recueillera en plus des acides acétique et formique.

CH. C.

Sur la dinitrosoacétone; H. de PECHMANN et K. WEHSARG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2989). — En évaporant une solution aqueuse de dinitrosoacétone, reprenant le résidu par l'eau et évaporant de nouveau, on sent, pendant toute la durée de l'opération, l'odeur de l'acide cyanhydrique, et l'on obtient comme résidu final une masse cristalline formée d'oxalate acide d'ammonium. La dinitrosoacétone, chauffée avec de l'acide acétique cristallisable, perd également de l'acide cyanhydrique, et se transforme en acide oxamique $\text{COAzH}^2\text{-CO.OH}$, très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, fusible à 210° en se décomposant.

Si l'on chauffe une à deux heures à $50\text{-}60^\circ$ un mélange équimoléculaire de dinitrosoacétone, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium, en présence de sept à huit fois leur poids d'eau, on obtient une trioxime ou *trinitrosopropane*

fusible à 171° .

Un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et de dinitrosoacétone, dissous dans l'alcool bouillant, puis traité par l'eau acidulée d'acide acétique, se transforme en une masse d'aiguilles jaunes fusibles à 145° ; ce corps est la dinitrosoacétonhydrazone $\text{CHAzOH.CAz}^2\text{HC}^6\text{H}^5.\text{CHAzOH}$. Cette hydrazone peut donner un monoacétate $\text{C}^9\text{H}^9(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{Az}^4\text{O}^2$ fusible à 193° . Les alcalis le dissolvent et le transforment à chaud en un corps $\text{C}^9\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}$ qui diffère du précédent par 1 molécule d'acide acétique.

Si l'on emploie dans la préparation de l'hydrazone un excès de phénylhydrazine, on n'obtient plus cette hydrazone, mais un corps jaune bien cristallisé, fusible à 122° , et renfermant $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{Az}^4$.

CH. C.

Sur la propylènediamine et la triméthylènediamine; H. STRACHE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2358). — La propylènediamine a été préparée par le bromure de propylène et

l'ammoniaque alcoolique ; on obtient ainsi un produit distillant de 107 à 120° et contenant 30 0/0 environ de base libre. Cette base, purifiée par digestion prolongée sur la potasse caustique et finalement sur le sodium, bout à 117-120°.

On peut isoler des portions distillant à haute température un produit alcalin bouillant de 203 à 207° ; c'est l'hydrate de la dipropylènediamine $C^6H^{14}Az^2 + H^2O$. Cet hydrate n'est attaqué ni par les alcalis caustiques, ni par la baryte ; le sodium le détruit complètement.

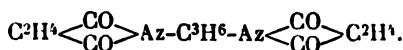
On obtient la *diacétylpropylènediamine* $C^3H^6(AzHC^2H^3O)^2$ en chauffant la base avec un grand excès d'anhydride acétique. Ce dérivé fond à 138-139°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme.

La dibenzoylpropylènediamine s'obtient au moyen du chlorure de benzoyle. Elle fond à 192-193° ; insoluble dans l'eau, elle se dissout aisément dans la benzine bouillante et dans l'alcool.

En faisant réagir la propylènediamine en solution alcoolique sur l'oxalate de méthyle, on obtient la propylènoxamide

$$\begin{array}{c} COAzH \\ | \\ COAzH \end{array} \rangle C^3H^6. \text{ Cette amide, chauffée en présence d'une grande } \\ \text{quantité d'eau, se transforme en acide propylènoxamique} \\ COAzHC^3H^6AzH^2 \\ | \\ CO.OH$$

La propylènediamine réagit vivement sur l'anhydride succinique. Après deux heures de chauffe à 150-160°, on obtient un sirop épais que l'on purifie en distillant le produit de la réaction jusqu'à 300° et reprenant le résidu par la benzine. Celle-ci laisse à l'évaporation une substance cristallisée, fusible à 98-100°, constituée par la propylènesuccinimide

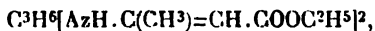


La propylènediamine s'unit avec les aldéhydes et les acétones ; le produit de condensation est formé par l'union des deux composants, avec perte de 1 ou 2 molécules d'eau.

Avec l'aldéhyde benzoïque, on obtient la dibenzylidènepropylènediamine $C^3H^6(Az=CH.C^6H^5)^2$, huile jaunâtre, décomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool, l'éther et la benzine.

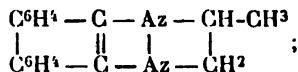
L'acétophénone donne le dérivé $C^3H^6(Az=C \begin{array}{c} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown CH^3 \end{array})^2$, huile rouge, distillant vers 350-370°.

L'éther acétylacétique permet d'obtenir le composé

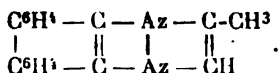


éther propylène-di- β -amido- α -crotonique, non distillable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La phénanthrènequinone, traitée par la propylènediamine, donne de beaux cristaux, fusibles à 127-128°, d'un corps qui renferme soit $C^{17}H^{14}Az^2$, soit $C^{17}H^{12}Az^2$; les analyses laissent hésiter entre ces deux formules; dans le premier cas, ce serait une xénylènedihydropicazine (xénylèneméthylidihydropyrazine)



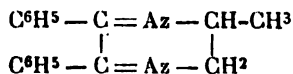
dans le second cas, une xénylènepicazine



Ce corps est très soluble dans l'alcool bouillant, la benzine et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Il est très stable vis-à-vis des acides, qui, en général, le dissolvent à haute température et le laissent déposer par refroidissement. Cependant il se combine à l'acide chlorhydrique et peut, avec le chlorure de platine, donner le sel double



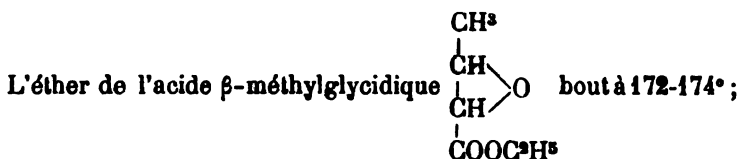
Le dibenzyle réagit facilement sur une solution alcoolique bouillante de propylènediamine. On additionne d'eau chaude, et, par refroidissement, on voit se précipiter un corps cristallin que l'on purifie par dissolution dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles, fusibles à 111-112°, d'un corps



Dérivés de la triméthylènediamine. — Cette base se prépare au moyen du bromure de triméthylène, en suivant la marche indiquée par Fischer et Koch (*D. ch. G.*, t. 17, p. 1799). Le produit est desséché sur la potasse caustique, puis sur l'oxyde de baryum. Traitée par un grand excès d'anhydride acétique, cette base donne le dérivé diacétylé $C^3H^5(AzHC^2H^3O)^2$, fusible à 79°.

Le dérivé dibenzoylé $C^3H^5(AzHC^7H^5O)^2$ fond à 147-148°.

Ces deux composés sont très solubles dans l'alcool et le chloroforme.



$D_0 = 1,0658$.

L'éther éthylique de l'acide α - β -diméthylglycidique bout à 177-178°; $D_0 = 1,0377$.

Enfin, le β -méthylglycérinate d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CHOHCHOHCO.OC}^2\text{H}^5$ bout à 225-230°, en éprouvant une décomposition partielle; il se distingue des éthers précédents en ce qu'il est soluble dans l'eau.

CH. C.

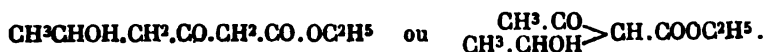
Action du sodium sur le monochloracétate d'éthyle; R. FITTIG et A. ERLÉNBACK (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2138). Si l'on fait tomber le chloracétate d'éthyle (100^{gr}) sur du sodium (27^{gr}) baigné d'éther absolu, on obtient, outre du chlorure de sodium, une combinaison sodée qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, abandonne un éther insoluble dans l'eau et bouillant à 157°, sous 45 millimètres de pression. Cet éther renferme $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{ClO}^4$ et peut donner, avec l'acétate de cuivre, une combinaison cuprique soluble dans l'éther de pétrole et cristallisant en fines aiguilles vertes. Traité par la poudre de zinc et l'acide acétique à 0°, ce composé échange Cl contre H; on obtient $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^6$, soluble dans l'eau, bouillant à 106° sous 14 millimètres de pression, donnant avec le sodium un dérivé $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^4\text{Na}$, et avec l'acétate de cuivre un composé $(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^4)^2\text{Cu}$, fusible à 138° et soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, etc.

Cet éther, chauffé longuement avec de l'acide chlorhydrique étendu, se dédouble



Le nouveau composé $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^2$ bout à 128°; il est miscible à l'eau en toutes proportions et possède tous les caractères d'une acétone; c'est l'alcool acétylisopropylique $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^3\text{.CHOH.CH}^3$.

L'éther $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ doit répondre à l'une des deux formules



L'éther chloré que l'on obtient tout d'abord, laissé pendant longtemps en contact avec de l'eau à la température ordinaire, fixe une molécule d'eau et se dédouble

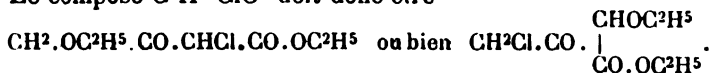


Le dérivé $C^{12}H^{14}O^7$ est peu soluble dans l'eau ; il cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à $139^{\circ},5$. En présence d'eau bouillante, il donne une belle coloration violette qui vire peu à peu au jaune ; il présente les caractères d'un acide bibasique dont les sels seraient peu stables.

CH. C.

Action du sodium sur le monochloracétate d'éthyle ; R. FITTIG et A. ERLBACH (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2647). — Le liquide $C^5H^{10}O^2$ qui se forme dans cette action, et qui avait été considéré comme étant l'alcool acétylisopropylique, n'est pas susceptible de s'éthérifier ; par oxydation, il fournit de l'acide acétique et de l'acide formique. Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, il se dédouble en alcool et acétone ; il possède, en outre, toutes les propriétés physiques de l'oxyde d'éthylepyruvile $CH^3CO.CH^2.O C^2H^5$ (acétone mono-oxéthylée) décrit par Henry (*C. R.*, t. 93, p. 421).

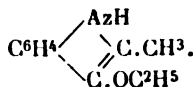
Le composé $C^8H^{13}ClO^4$ doit donc être



On en déduit pour le corps $C^8H^{14}O^4$ deux formules qui expliquent, aussi bien l'une que l'autre, la formation de l'oxéthylacétone.

Cette acétone, traitée par la phénylhydrazine, donne une huile $C^{11}H^{16}Az^2O = C^8H^{10}O = Az^2H.C^6H^5$, bouillant à 165° sous 16 millimètres de pression.

Cette huile, chauffée en présence d'eau et d'alcool, se transforme en un corps bien cristallisé $C^{11}H^{13}AzO$, fusible à $142^{\circ},5$, qui diffère du corps primitif par AzH^3 en moins. Il est très probable que ce produit est un oxéthylméthylindol

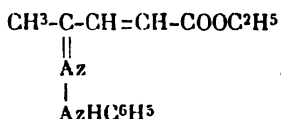


CH. C.

Action de la phénylhydrazine sur les acétones substituées et les éthers des acides acétoniques bromés ; G. BENDER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2492). — Si l'on fait réagir la phénylhydrazine sur l'éther bromolévulique dissous dans l'alcool froid, le mélange se solidifie au bout de vingt-quatre heures, et la masse cristalline, débarrassée par des lavages à l'eau du bromhydrate de phénylhydrazine, est constituée par un corps soluble dans l'alcool bouillant, fusible à $117^{\circ},5$ et contenant

$C^{13}H^{16}Az^2O^2$. Ce corps ne peut être réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque; mais, traité par l'acide chlorhydrique et l'étain, il donne une masse brune qui cède à la soude un corps identique à l'acide méthylindolacétique de Fischer. Cet acide ne se forme, du reste, qu'en très petite quantité.

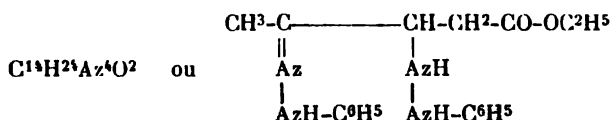
Le composé $C^{13}H^{16}Az^2O^2$ doit s'écrire



c'est bien un éther, car il se saponifie en présence de la potasse alcoolique et donne un acide $C^{11}H^{12}O^2Az^2$, fusible à 157° .

L'éther chlorolévulique donne, avec la phénylhydrazine, deux composés: l'un, très soluble dans l'alcool et fusible à 123° ; l'autre, presque insoluble, fond à 205° en se décomposant.

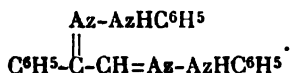
Celui-ci répond à la formule



L'éther bromobenzoylacétique, obtenu par l'action du brome à 100° sur l'éther benzoylacétique, réagit sur la phénylhydrazine en donnant également naissance à deux composés, fusibles l'un à $130-132^\circ$, l'autre à 165° .

Ces corps n'ont pas donné de bons résultats à l'analyse.

La dibromacétophénone (1 mol.), laissée pendant deux jours en contact avec la phénylhydrazine (4 mol.), abandonne des cristaux qui sont lavés à l'eau et purifiés par cristallisation dans le xylène. On obtient ainsi des prismes jaunes, fusibles à 140° et contenant $C^{20}H^{18}Az^4$. La formule de constitution doit être



L'action de la chloracétone sur la phénylhydrazine exige de grandes précautions; il est nécessaire de diluer les deux corps dans cinq à six fois leur volume d'alcool absolu, et d'opérer à une température voisine de -20° . On fait ainsi tomber la solution de 1 molécule de chloracétone sur 3 molécules de phénylhydrazine dissoute dans l'alcool, en refroidissant et agitant continuellement. Au bout de peu de temps, le liquide s'emplit d'une masse cristal-

line que l'on filtre à la trompe et que l'on fait recristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi des cristaux jaunes, fusibles à 157-158°, qui répondent à la formule $C^{24}H^{26}Az^6$.

Ce corps, traité par l'anhydride acétique, se transforme en petites aiguilles, fusibles à 220°, qui contiennent $C^{26}H^{28}Az^6O$. Le produit primitif $C^{24}H^{26}Az^6$, traité en solution alcoolique par un excès de nitrite de sodium et une petite quantité d'acide acétique, donne naissance à un corps brun, pouvant cristalliser en aiguilles rouges et brillantes, fusibles à 104°. Les analyses de ce composé conduisent à la formule $C^{24}H^{22}Az^6$.

CH. C.

Action de la phénylhydrazine sur les carbodimides de la série aromatique; R. WESSEL (D. ch. G., t. 31, p. 2272). — En chauffant pendant une demi-heure, à 120°, molécules égales de phénylhydrazine et de carbodiphénylimide, on obtient une masse vitreuse rouge, qui cède à l'alcool ou à l'éther un corps blanc bien cristallisé, mais qui, à l'air, ne tarde pas à se colorer. Ce composé, qui fond à 204°, renferme $C^{19}H^{18}Az^6$ et peut être considéré, soit comme un simple produit d'addition $C^6H^5Az^2H^3 + C(AzC^6H^5)^2$, soit plutôt comme la phénylhydrazoncarbodiphénylamine $C^6H^5Az^2 = C(AzHC^6H^5)^2$.



Ce corps se combine à l'acide chlorhydrique; le sel $C^{19}H^{18}Az^4HCl$ est soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

Le chlorure de platine le transforme en $(C^{19}H^{18}Az^4)^2H^2PtCl_6$, insoluble dans l'eau.

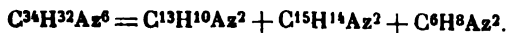
Le sulfate $C^{19}H^{18}Az^4H^2SO^4$ est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther.

Un mélange à molécules égales de phénylhydrazine et de carbodi-p.-crésylimide, chauffé à 160-170°, se transforme en phénylhydrazoncarbodicrésylamine $C^{21}H^{22}Az^4$, fusible à 138°.

Si l'on emploie 2 molécules de carbodiphénylimide pour 1 molécule de phénylhydrazine, et que l'on chauffe à 185°, on obtient la combinaison $2C^{13}H^{10}Az^2 + C^6H^8Az^2 = C^{32}H^{28}Az^6$, fusible à 200° et donnant un chlorhydrate $(C^{32}H^{28}Az^6)^24HCl$.

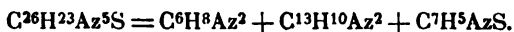
Dans les mêmes conditions, la carbodi-p.-crésylimide fournit le composé $C^{26}H^{28}Az^6$, fusible à 163°.

La phénylhydrazoncarbodiphénylamine, chauffée à 195° avec la carbodi-p.-crésylimide, se transforme en



Le chlorhydrate ($C^{34}H^{32}Az^6$). $3.4HCl$ est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant.

Enfin, en chauffant à 190° un mélange équimoléculaire de phénylhydrazoncarbodiphénylamine et de sulfocyanure de phényle, on obtient un corps blanc, cristallisé en aiguilles fusibles à 175° et renfermant

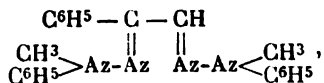


CH. C.

Action des amines secondaires aromatiques et de la phénylhydrazine sur la bromacétophénone; J. CULMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2595). — En faisant réagir 1 molécule de bromacétophénone sur 2 molécules de méthylaniline, on obtient, si l'on ne chauffe pas, une base décrite par Staedel et Siepermann sous le nom de *phénacylméthylanilide*. Si l'on vient à chauffer, il se produit une vive réaction, et, par refroidissement, on obtient une résine facile à purifier par des lavages à l'acide chlorhydrique. Le résidu, distillé à la pression ordinaire, fournit une huile, qui se solidifie bientôt et qui constitue le Pr.-2-phénylindol.

La phénacylméthylanilide, traitée à 180° par cinq fois son poids de chlorure de zinc, donne, après quelques lavages à l'acide chlorhydrique, une huile brune qui se solidifie par refroidissement. On la purifie en la dissolvant dans l'alcool, et l'on obtient des prismes incolores, fusibles à 101° , qui possèdent toutes les propriétés du Pr.-4*n*-2-méthylphénylindol.

Si l'on fait réagir 3 molécules de méthylphénylhydrazine sur 1 molécule de bromacétophénone dissoute dans l'alcool glacé, on observe, au bout de quelques heures, une belle coloration rouge. On laisse alors le liquide revenir à la température ordinaire, et l'on obtient, après huit jours environ de contact, une grande quantité de petits cristaux, fusibles à 151° , qui contiennent $C^{22}H^{12}Az^4$, et dont la formule doit probablement s'écrire



ce qui en fait la phénylgyoxalméthylphénylosazone. CH. C.

Action des bases nitrosées sur la phénylhydrazine; O. FISCHER et L. WACKER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2609). — La nitroso-aniline, traitée par le chlorhydrate de phé-

nylhydrazine en solution alcoolique étendue, donne naissance à un composé cristallisé en aiguilles jaunes, que les acides ou les alcalis détruisent avec dégagement d'azote. Ce corps renferme $C^{12}H^{12}Az^4O$.

Si l'on fait réagir 2 molécules d'acétate de phénylhydrazine sur 3 molécules de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline en solution aqueuse bien refroidie, on observe la formation de petites aiguilles jaunes d'un corps $C^{14}H^{16}Az^4O$ absolument analogue au composé précédent. Il fond à 103° en se décomposant, et détone sous l'action brusque de la chaleur.

Les acides étendus le décomposent à chaud en régénérant un sel de dinitrosodiméthylaniline; il se forme en même temps du phénol, et l'on observe un violent dégagement d'azote.

La phénylhydrazine (25 gr.) en solution étherée (300° .) ne réagit plus de la même façon sur la nitrosodiméthylaniline (40 gr.). Il se forme surtout de la tétraméthyldiamido-azoxybenzine fusible à 236° et de la diméthylphénylènediamine.

La phénylhydrazine s'est donc comportée comme un agent faiblement réducteur.

En solution alcoolique, il se forme encore d'autres produits, dont le plus remarquable est la diméthylamidodiphénylamine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{AzCH}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fusible à 130° , mais déjà sublimable au-dessous de 100° . Elle est soluble dans les acides étendus et donne, avec le nitrite de sodium, une nitrosamine fusible à 116° , sans décomposition.

La nitrosodiphénylamine en solution chlorhydrique donne, avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, la benzine-diazonitrosodiphénylamine $C^{18}H^{16}Az^2O$ fusible à 112° et pouvant détoner sous l'action brusque de la chaleur.

En solution étherée, l'action n'est plus la même; il se forme de l'amidodiphénylamine $C^{12}H^{12}Az^2$ fusible à 75° et de l'azoxydiphénylamine $C^{24}H^{20}Az^4O$ cristallisant en lamelles jaunes d'or, fusibles à 173° .

Enfin, en solution alcoolique, on obtient la p.-diphénylphénylènediamine $C^{18}H^{16}Az^2$ fusible à 145° , et qui donne, avec le nitrite de sodium, une nitrosamine décomposable à 130° .

Si l'on fait réagir en solution étherée parties égales de nitrosophénol et de phénylhydrazine, on obtient du p.-amidophénol

et du p.-azoxyphénol, $OH.C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az} \quad \text{Az} \end{smallmatrix} C^6H^4.OH$. CH. C.

Action de l'acide sulfurique sur les dérivés bromés de la benzine ; J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 586).

— L'auteur a déjà montré précédemment (*Bull.*, t. 36, p. 456) que, en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré les benzines bromées, on obtient des dérivés contenant plus de brome et pas trace de dérivés inférieurs. Au contraire, avec le bromodurool, Jacobsen a obtenu, en opérant à froid, du bromodurool et du durool. En répétant ses expériences de la même façon que Jacobsen, il a obtenu les résultats suivants : La paradibromobenzine et la tribromobenzine symétrique ne sont pas attaquées par l'acide sulfurique, même à la température du bain-marie. Si l'on chauffe davantage la tribromobenzine avec l'acide sulfurique, il se produit un vif dégagement de gaz sulfureux et carbonique avec formation d'hexabromobenzine et pas d'acide sulfoné.

O. S. P.

Sur l'orthocrésol ; AD. CLAUS et A. JACKSON (*Jour. prakt. Ch.*, t. 38, p. 321). — Le composé jaune d'or fusible à 88°,5 obtenu par Wroblewsky dans l'action de l'acide nitreux sur la bromo-o-toluidine, et décrit comme un bromocrésol, est en réalité un dérivé bromonitré. Les deux corps se produisent en même temps et le dérivé nitré en quantité très faible si l'on opère avec précaution et en employant la quantité théorique d'acide nitreux.

On peut les séparer en traitant le produit brut par le carbonate de sodium et épuisant par l'éther qui enlève seulement le bromocrésol. En saturant ensuite par l'acide chlorhydrique la solution sodique, on précipite le dérivé bromonitré. On obtient encore ce dernier corps en traitant par la quantité théorique d'acide nitrique

le bromocrésol $\text{C}^6\text{H}^1\text{OHCH}^2\text{Br}$ en solution acétique refroidie à 0°, mais si l'on opère sans ménagement il y a départ de brome et formation de dinitrocrésol $\text{C}^6\text{H}^1\text{OHCH}^2(\text{AzO})^3$. Le dérivé bromo-

nitré doit donc être $\text{C}^6\text{H}^1\text{OHCH}^2(\text{AzO})^3\text{Br}$. Il donne des sels très stables, analogues à ceux de l'o-nitrophénol. Réduit par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, il se transforme en amido-bromocrésol fusible à 110° et dont le chlorhydrate donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé.

Le p-bromo-o-crésol $\text{C}^6\text{H}^1\text{OHCH}^2\text{Br}$, obtenu en même temps, se prépare aussi par bromuration directe de l'orthocrésol, mais il faut opérer à froid et ajouter goutte à goutte la solution chloroformique de brome. Il fond à 64° et bout à 235°. Il a des

propriétés acides très faibles et ne forme pas de sels stables. Par oxydation il ne donne pas la toluquinone correspondante mais un

dibromodicrosöl $\text{C}^6\text{H}^2\text{OHCH}^3\text{Br}$. De même la fusion avec la potasse ne donne pas la toluhydroquinone.

o.-p.-Dibromo-o.-crésol. $\text{C}^6\text{H}^2\text{OHCH}^3\text{Br}^2$. — Ce corps s'obtient en traitant le corps précédent en solution acétique par le brome en présence d'un peu de fer, ou l'o-crésol par l'eau de brome. Il fond à 57°. L'acide chromique le transforme en *bromotoluquinone* fusible à 93°. L'hydroquinone correspondante fond à 112°. Par l'action de l'acide nitrique fumant, il perd son brome et donne le dinitrocrésol.

o.-Chloro-p.-bromo-o.-crésol. — Il se produit dans l'action du permanganate et de l'acide chlorhydrique en quantité théorique sur le bromocrésol dissous dans l'acide acétique. Il fond à 48°. L'oxydation le transforme en chlorotoluquinone fusible à 90°.

p.-Chloro-o.-crésol. — On le prépare en faisant passer lentement la quantité théorique de chlore dans une solution acétique de crésol contenant un peu de fer. Il fond à 33° et bout à 220°.

Acides crésolsulfonés. — Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie le crésol avec de l'acide sulfurique concentré, il se produit l'acide *p.-sulfoné*. A froid, on a au contraire l'acide *ortho* dont le sel de Ba est beaucoup moins soluble que pour le précédent. Avec l'acide fumant chauffé au bain-marie, il se produit l'acide *o.-p.-disulfoné*. L'o-crésol-p.-sulfonate de potassium en solution aqueuse, additionné d'une solution acétique de brome, donne l'acide o.-bromo-o.-crésolparasulfoné, qui cristallise facilement dans l'eau et fond à 95°. L'oxydation le transforme en bromotoluquinone, fusible à 93°. Par l'action du brome sur le crésol-o.-sulfonate de potassium on a de même le dérivé p.-bromé.

O. S. P.

Étude sur le p.-azotoluène ; J.-V. JANOVSKY (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 828). — Le meilleur procédé de préparation du parazotoluène consiste à ajouter à 100 parties de lessive de soude (25 à 30 Baumé), chauffées au bain-marie, 100 parties de paranitrotoluène, puis, peu à peu et en remuant sans cesse, 110 parties de zinc en poudre. Le p.-azotoluène se sépare sous forme d'une huile rouge orangé, que l'on décante rapidement pour empêcher sa réduction en hydrazotoluène. On le purifie par cristalli-

sation dans l'acide acétique. Il se forme en même temps une certaine quantité d'azoxytoluène.

Le p.-azotoluène fond à 144°. Oxydé par le mélange chromique, il donne, non pas de l'azoxytoluène, mais un corps fusible à 132°, dont la constitution est encore inconnue. Il n'a pu jusqu'ici être transformé en acide p.-azobenzoïque.

Azoxytoluène. — Il se forme dans la réaction précédente en même temps qu'un isomère fusible à 75°, tandis que son point de fusion est 70°. Tous deux donnent par réduction du p.-hydrazotoluène. Traités par le brome en solution acétique, ils donnent chacun deux produits : les dérivés du parazoxytoluène fondent à 85° et 57° ; ceux de son isomère à 92° et à 57°.

Action du brome sur le p.-azotoluène. — En faisant agir le brome sur l'azotoluène dissous dans l'acide acétique et chauffé à 100°, il se précipite par refroidissement des cristaux d'un dérivé monobromé fusible à 138°,5, tandis qu'il reste en solution un autre dérivé monobromé et un dérivé dibromé. On précipite par l'eau et on les sépare en les faisant cristalliser dans l'alcool. Le premier fond à 128°, le second à 75°. Le corps fusible à 138°,5 a pour formule $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrCH}^3\text{Az} = \text{AzC}^6\text{H}^4\text{CH}^3$, celui qui fond à 128°, $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrCH}^3\text{Az} = \text{AzC}^6\text{H}^4\text{CH}^3$. Ce dernier donne un dérivé mononitré fusible à 138°.

Dérivés nitrés de l'azotoluène. — Lorsque l'on ajoute peu à peu 1 partie d'azotoluène à 4,5 parties d'acide nitrique ($d=1,51$) sans que la température dépasse 35°, il se dépose par refroidissement une masse de cristaux qui, après lavage et dessiccation, sont épuisés par l'acétone froide qui enlève un dérivé dinitré ; le résidu est formé de deux trinitroazotoluènes, l'un (α) peu soluble dans l'acétone à chaud, l'autre (β) facilement soluble.

Le premier, purifié par cristallisation dans l'acide acétique, fond à 189°. Il fait explosion quand on le chauffe.

Le β -trinitroazotoluène fond à 138°. Il est facilement soluble à chaud dans la benzine. Tous deux donnent par réduction des matières colorantes.

Le dinitroazotoluène obtenu précédemment est fusible à 114°.

On obtient un dérivé mononitré en traitant par l'acide nitrique une solution acétique de l'azotoluène, mais en très faible quantité, il se forme principalement de l'azoxytoluène. On le prépare plus facilement par l'acide de densité 1,45, et à froid. Il fond à 30°.

Le dérivé α -trinitré, dissous à froid dans l'acide nitrique fumant,

donne naissance à un dérivé tétranitré fusible à 200°, détonant violemment à une température plus élevée. O. S. P.

Action de l'acide nitreux sur la tétraméthylidiamidobenzophénone ; E. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2452). — On sait que l'acide nitrique réagit sur la diméthylaniline pour fournir la nitrosodiméthylaniline, tandis qu'il est sans action sur la diméthyl-p-toluidine dans laquelle la position para est occupée par un méthyle. Il a paru intéressant à l'auteur d'étudier l'action de l'acide nitreux sur la tétraméthylidiamidobenzophénone dans laquelle la position para est occupée. Contre son attente, il a obtenu, en faisant réagir le nitrite de sodium sur une solution de l'acétone en question dans l'acide chlorhydrique, un composé bien cristallisé donnant la réaction de Liebermann. Ce dérivé cristallise dans l'alcool en feuillets dorés, fusibles à 158-159°; il est doué de propriétés basiques et donne de nouveau par réduction la tétraméthylidiamidobenzophénone.

L'auteur se propose d'en déterminer la formule de constitution.

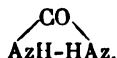
F. R.

Dérivés de la carbizine et de la sulfocarbizine ; M. FREUND et B. GOLDSMITH (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 2456). — Les auteurs ont décrit précédemment (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1240), une série de combinaisons résultant de l'action du phosgène sur les hydrazides. Ils ont spécialement étudié les dérivés des acides bibasiques de la formule générale :



ils ont observé que lorsqu'on laisse digérer ces substances avec une solution de phosgène dans la benzine, elles échangent les 4 atomes d'hydrogène imidiques contre deux groupes carbonyles.

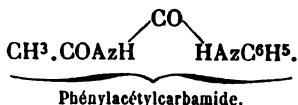
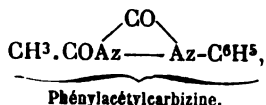
La suite de leurs recherches permet de conclure que ces combinaisons dérivent d'une substance encore inconnue à laquelle ils donnent le nom de *carbizine* et dont la formule de constitution serait :



On ne connaissait jusqu'ici qu'un petit nombre de représentants de cette nouvelle classe de combinaisons. Ces composés sont facilement cristallisables ; ils distillent sans décomposition ; ils ne sont pas attaqués par les acides, mais le sont facilement par les

carbonates alcalins avec lesquels ils fournissent de nouveau l'hydrazide dont ils dérivent. Les alcalis les décomposent plus complètement en acide carbonique, phénylhydrazine et en acide dont le radical était entré dans la base.

Ces composés diffèrent des urées mixtes par deux atomes d'hydrogène en moins :



Les auteurs ont préparé les composés suivants :

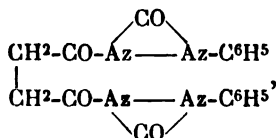
Formylphénylcarbazine $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO-Az} \text{---} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5, \end{array}$ point de fusion à 73°, point d'ébullition, 255-256°.

Acétylphénylcarbazine $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Az} \text{---} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5, \end{array}$ point d'ébullition 280°;

Propionylphénylcarbazine $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Az} \text{---} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5, \end{array}$ point de fusion 62-63°.

Benzoylphénylcarbazine $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Az} \text{---} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5, \end{array}$ point de fusion 113-114°, point d'ébullition au-dessus de 300°.

Succinyldiphényldicarbazine



point de fusion 225°.

Action du phosgène sur les carbazides et semicarbazides.

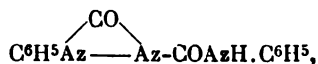
E. Fischer désigne par le nom de *carbazide* la combinaison non encore découverte, représentée par la formule $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH-AzH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{AzH-AzH}^2 \end{array}$, et par *semicarbazide* celle dans laquelle l'un seulement des deux groupes amides de l'urée est remplacé par le reste de la diamine soit : $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH-AzH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{AzH}^2 \end{array}$.

Un certain nombre de composés analogues ont été préparés par Fischer en partant de la phénylhydrazine. Ces combinaisons réagissent plus facilement que les hydrazides avec le phosgène pour

former des dérivés complexes qui ne peuvent pas être distillés sans décomposition. La réaction se fait déjà à froid.

Les auteurs ont préparé l'*amide de l'acide phénylcarbazine-carbonique* (phényldéhydrobiuret) $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{— Az —} \end{array} \text{CO} \cdot \text{AzH}^2$ fusible à 166-167°, en laissant digérer, pendant huit à dix heures, la phénylsemicarbazide $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH} \cdot \text{AzHCO} \cdot \text{AzH}^2$ fusible à 170°, en poudre fine avec une solution de phosgène dans la benzine.

L'*anilide de l'acide phénylcarbazine-carbonique*



fusible à 173° a été obtenue d'une manière analogue en partant de la diphénylsemicarbazide.

Les auteurs décrivent encore l'*amide de l'acide phénylcarbazine-thio-carbonique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{— Az —} \end{array} \text{CSAzH}^2$ fusible à 270° et l'anilide correspondante, fusible à 188°.

Action du thiophosgène sur les hydrazides.—E. Fischer a obtenu, en chauffant la phénylsulfosemicarbazide avec de l'acide chlorhydrique, une base secondaire $\text{C}^7\text{H}^6\text{Az}^2\text{S}$ qui fournit facilement des dérivés méthylé, acétylé et benzoylé; les auteurs ont obtenu, par l'action du thiophosgène sur les dérivés acétylé et benzoylé de la phénylhydrazine, des combinaisons isomères.

En chauffant en tube scellé pendant deux à trois heures, à 100°, 4 grammes de thiophosgène, 5 grammes d'acétylphénylhydrazine et 15 à 20 centimètres cubes de benzine, il se forme l'*acétyle-phénylsulfocarbazine* $\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{CS} \diagdown \\ \text{— Az —} \end{array} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, fusible à 73-74°, distillant sans décomposition à 275°, tandis que l'isomère de Fischer fond à 186°.

La *benzoyle-phénylsulfocarbazine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{CS} \diagdown \\ \text{— Az —} \end{array} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, fusible à 110°, a été préparée d'une manière analogue.

Les auteurs se proposent d'étudier de plus près cette classe de combinaisons ainsi que l'action du phosgène sur les hydrazobenzines substituées.

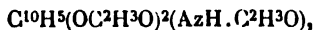
F. R.

Sur l'oxydation du β -naphтол; E. EHRLICH et R. BENEDIKT (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 527). — En oxydant par le permanganate de potassium en solution alcaline le

β -naphtol, les auteurs ont obtenu de l'acide o.-carbocinnamique $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CO^2H \\ \diagdown \\ CH = CH \cdot CO^2H \end{smallmatrix}$. Il convient d'opérer lentement et sans que la température s'élève, car par une oxydation plus vive, il se forme, comme l'a montré Henriquez (*Bull.*, t. 50, p. 307), de l'acide o.-carboxyphénylglyoxylique $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CO-CO^2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. L'acide carbocinnamique ainsi obtenu fond à 183°-184°. Il est très peu soluble dans l'eau, l'éther, la benzine et le chloroforme, mais se dissout assez bien dans l'alcool. L'anhydride acétique le transforme en un isomère fusible à 147°-150° et facilement soluble dans l'eau et l'acide acétique. Cet isomère se comporte comme un acide monobasique, et est identique avec l'anhydride interne de l'acide carboxyphényllactique $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CHO\cdot H-CH^2-CO^2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. Il se produit du reste en même temps que l'acide o.-carbocinnamique. Enfin l'acide carbocinnamique par l'oxydation peut être transformé en acide carbophénylglycérique $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CHO\cdot H \cdot CHO\cdot H \cdot CO^2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. O. S. P.

Sur un isomère de l'oximidonaphtol; S. MEERSON (*D. ch. Ges.*, t. 21, p. 2516). — L'auteur démontre (*Bull.*, t. 50, p. 317) qu'on peut transformer l'oximidonaphtol en son isomère. Lorsqu'on chauffe l'acétamidonaphtoquinone pendant une heure, au bain-marie, avec 20 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une amidonaphtoquinine fusible à 200°, qui ne se dissout pas dans l'acide sulfurique et qui est soluble dans l'éther, tandis que l'oximidonaphtol de Graebe et Ludwig fond à 195°, se dissout dans l'acide sulfurique concentré et est insoluble dans l'éther.

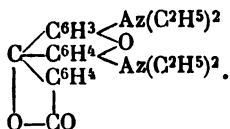
En chauffant avec l'anhydride acétique, la poudre de zinc et l'acétate de sodium, l'un ou l'autre des isomères, on obtient la même triacétylamidonaphtoquinhydrone



et ce composé, traité par l'acide sulfurique concentré et froid, fournit par élimination de deux groupes acétyle, l'acétamidonaphtoquinone dont il est question au début de ce mémoire. F. R.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur quelques nouvelles matières colorantes ; E. KNECHT (*Journ. Soc. dyers and colorists* et *Journ. of the Soc. of chem. ind.*, t. 7, p. 580). — *Rhodamine*. — C'est le premier représentant d'une nouvelle classe de matières colorantes intéressantes qu'on obtient en fondant les amidophénols ou leurs dérivés avec l'anhydride phtalique. La rhodamine s'obtient en chauffant pendant quelques heures, à 200°, 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de diéthylméta-amidophénol $C^6H^4[Az(C^2H^5)^2]OH$. La composition du produit purifié est représentée par la formule



C'est une base qui est livrée au commerce sous forme de chlorhydrate. Ce produit est une poudre d'un rouge brun, très soluble dans l'eau ; la solution, qui est cramoisie, présente une fluorescence orangée caractéristique. En solution dans l'acide acétique cristallisable, la fluorescence est écarlate ; ces solutions cessent d'être fluorescentes à chaud, vers 90°, mais le redeviennent à froid. Le tannin donne, dans la solution additionnée d'acétate de sodium, un précipité cramoisi de tannate de rhodamine, qui ne résiste pas à l'action de la lumière ; le composé obtenu par l'addition de tannin et d'émétique résiste mieux. Le sel d'étain donne, dans la solution aqueuse de rhodamine, une réaction assez caractéristique ; c'est un précipité rouge-vermillon qui paraît bleu par transmission. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune ; étendue d'eau, elle est rouge.

La rhodamine se fixe sur laine et sur soie en bain neutre ou acide. On obtient des teintes roses qui ont toujours une fluorescence orangée. Elles résistent assez bien à la lumière, au savon, mais non au foulon. Sur coton, la rhodamine s'applique après mordantage avec le tannin et l'émétique ou bien avec l'huile pour rouge turc. Les couleurs obtenues sont toujours fluorescentes.

Bleu de Nil. — Cette matière s'obtient par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthyl-m.-amidophénol sur l'isonaphtylamine. Elle renferme $C^{18}H^{16}Az^2O.Cl$. (Brevet de la *Badische Anilin und*

Sode-Fabrick). Le produit commercial est une poudre bleu terne, soluble dans l'eau en donnant une solution d'un bleu violacé.

Additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, la solution aqueuse donne un précipité violet qui est rose par transmission. Le tannin, en présence de l'acétate de sodium, donne un précipité couleur bleu de Prusse. Le sel d'étain donne un précipité bleu verdâtre; à chaud, on observe une fluorescence verte, bleue par transmission. Le bleu de Nil se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur brune qui devient bleue si on étend d'eau. Sur laine et soie, la matière colorante s'applique en bain neutre et donne des teintes d'un rouge violacé. Les nuances obtenues ne sont pas solides à la lumière, et, comme celles de la rhodamine, ne résistent pas au foulon. Pour le coton, on emploie comme mordant le tannin et l'émétique.

Bleu de paraphénylène. — Cette matière colorante se trouve dans le commerce sous trois marques différentes, qui sont désignées respectivement par G, R et B. Elles appartiennent à une classe de couleurs obtenues (d'après le brevet anglais 10134, 1886) en chauffant la paraphénylènediamine (ou ses homologues) avec l'amido-azobenzol ou des composés analogues.

Bleu de paraphénylène R. — Le produit est soluble dans l'eau en donnant une solution d'un bleu violacé. L'acide chlorhydrique ne produit rien dans la solution aqueuse, mais la soude caustique précipite complètement la couleur sous forme d'une poudre d'un violet foncé. Le tannin, en présence d'acétate de sodium, donne un précipité bleu. Le bichromate de potassium donne un précipité noir dans la solution aqueuse bouillante. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration bleue. Les autres marques présentent les mêmes réactions.

Sur laine, on teint directement en bain légèrement acide. Pour le coton, on mordance au tannin et à l'émétique. Les teintes obtenues rappellent celles du bleu de méthylène. Les nuances sont beaucoup plus foncées si, après la teinture, on passe en bain de chrome.

Azo-éosine. — On ne sait encore rien sur le procédé de fabrication et sur la composition de cette nouvelle matière colorante. Le produit commercial est une poudre écarlate, très soluble dans l'eau en donnant une solution écarlate, mais sans fluorescence. L'ammoniaque fait virer la solution à l'orangé; l'acide chlorhydrique donne un précipité cramoisi. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge-cerise foncé. Le tannin,

en présence d'acétate de sodium, ne donne pas de précipité dans la solution aqueuse.

Sur laine, l'azo-éosine donne un écarlate brillant qui est solide à la lumière et à peine impressionné par le savon.

Acide santalsulfonique. — Depuis l'introduction des couleurs d'alizarine dans la teinture de la laine, l'emploi des bois de teinture rouges, comme le santal, a considérablement diminué; on les a abandonnés d'autant plus volontiers qu'ils présentent certains inconvénients dans leur emploi. Le principal est la nécessité où l'on se trouve de faire bouillir la matière à teindre avec le bois, et ensuite de développer la couleur dans un bain de chrome ou de sulfate de fer. Dans ces conditions, il y a d'abord une perte considérable de matière colorante, et il est très difficile d'arriver à une teinte déterminée.

L'inventeur du nouveau produit a cherché à faire disparaître ces difficultés en convertissant la matière colorante insoluble (santaline) contenue dans ces bois en un acide sulfoconjugué soluble (brevet anglais 875, 1887); bien que son produit ne soit pas encore très répandu, il mérite une mention spéciale. Nous donnons plus loin sa préparation. Il est livré au commerce sous forme d'acide sulfoconjugué ou de sel de sodium de ce dérivé. Ces deux produits sont des poudres brunes; elles ne présentent aucune réaction caractéristique. Elles s'appliquent surtout en bain acide en présence de sulfate de sodium. Après teinture, il faut monter en bain de chrome ou de sulfate de fer. On n'obtient pas un résultat aussi bon en passant d'abord en bain de chrome.

Cette manière d'appliquer la matière colorante permet de l'employer, concurremment avec d'autres couleurs acides du goudron, pour la production de couleurs composées.

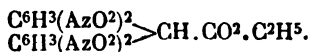
Les teintes obtenues avec l'acide santalsulfonique et le chrome sont plus jaunes que celles obtenues avec les bois eux-mêmes; elles sont aussi plus faibles que celles obtenues avec le brun Bismarck.

Des essais comparatifs sérieux ont montré que les couleurs obtenues avec les nouvelles matières colorantes sont aussi solides à la lumière et au foulon que celles obtenues avec le bois.

A. et P. B.

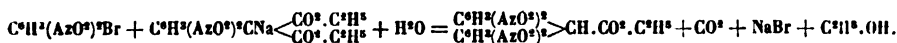
Sur un nouveau groupement chromogène; V. de RICHTER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2470). — En préparant l'éther de l'acide dinitrophénylacétoacétique $C^6H^3(AzO^2)^2.CH < \begin{matrix} CO.CH^3 \\ CO^2.C^2H^3 \end{matrix}$

par l'action de l'o.-p.-dinitrobromobenzine sur l'éther sodium-acétoacétique, l'auteur a obtenu, comme produit secondaire, une combinaison déjà décrite par Heckmann, fusible à 153-154°, et qui est douée de la propriété remarquable de se dissoudre dans les alcalis avec une coloration bleu intense. Il a constaté que cette substance est l'éther de l'acide bidinitrophénylacétique



En remplaçant l'hydrogène du groupe CH par les métaux alcalins, on obtient des combinaisons alcalines se dissolvant dans l'eau et les alcalis avec une coloration bleue. Le sel de sodium cristallise en feuillets dorés; il est très hygroscopique et attire facilement l'acide carbonique de l'air.

L'éther en question se forme au moyen de l'éther diphénylacétoacétique, par élimination du groupe acétyle. On peut l'obtenir également en partant de l'éther malonique; dans ce dernier cas, avec élimination d'acide carbonique, d'après l'équation suivante :



L'auteur a préparé aussi l'éther de l'acide dinitrophénylmalonique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{CH} \cdot (\text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5)^2$, soluble dans les alcalis avec une coloration rouge-brun foncé; en faisant réagir de nouveau sur cet éther la dinitrobromobenzine, il l'a transformé en éther bidinitrophénylacétoacétique.

La nature chromogène des combinaisons dont il vient d'être question doit être attribuée au fait que l'atome d'hydrogène carbinique (des groupes CH^2 et CH) peut être remplacé par des métaux, et à la liaison de l'atome de carbone au groupe o.-p.-dinitrophényle.

Lorsqu'il n'y a qu'un groupe dinitrodiphényle dans la combinaison, comme dans les éthers dinitrophénylacétique et dinitrophénylmalonique, les sels sont brun-rouge, tandis que lorsqu'il y a deux de ces groupes, comme dans l'éther bidinitrophénylacétique, les sels sont bleus.

L'auteur a pu constater que ces considérations sont justes, en examinant à ce point de vue des combinaisons de constitution analogue; c'est ainsi que le bidinitrophénylméthane



donne des sels alcalins solubles avec une coloration bleu intense.

F. R.

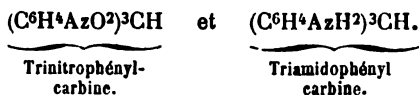
Sur le chromogène carbinique et la constitution des sels de rosaniline; V. de RICHTER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2475; voir le mémoire précédent). — L'auteur a opéré la synthèse de l'éther de l'acide bidinitrophénylacétique en faisant réagir l'o.-p.-dinitrobro-mobenzine sur la combinaison sodique de l'éther de l'acide o.-p.-dinitrophénylacétique



La réaction est très nette; on obtient presque le rendement théorique.

Il résulte des recherches de l'auteur, qui a réalisé la synthèse de substances analogues, que la coloration bleue des combinaisons alcalines dont il a été question dans le précédent mémoire ne dépend pas uniquement de la présence de deux groupes dinitrophényle liés au groupe carbinique, mais qu'elle peut être observée également dans des combinaisons ne renfermant qu'un de ces groupes.

L'auteur pense que la constitution des sels de rosaniline est semblable à celle des combinaisons colorées qu'il a observées. Il propose de désigner ces deux classes de composés par le nom de *matières colorantes carbiniques*; il appelle *carbines* tous les dérivés du méthane dans lesquels deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs ou positifs, tandis que les autres atomes d'hydrogène peuvent l'être par des radicaux de caractère contraire. L'introduction de deux ou trois radicaux négatifs, en particulier de groupes *nitrophényle*, donne lieu à la formation des *acides carbiniques*, tandis que l'introduction de groupes *amidophényle* donne lieu à la formation des *bases carbiniques*:



Les composés appartenant à ces deux classes sont incolores, ainsi que leurs dérivés carbinoliques. Les premiers fournissent des matières colorantes carbiniques violettes et bleues par le remplacement de l'atome d'hydrogène carbinique au moyen des alcalis; les seconds donnent lieu, par l'entrée de radicaux acides, à la formation des sels de rosaniline

($\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzO}^2$)³CCNa, trinitrophénylcarbinesodium;

($\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^2$)³CCl, chlorure de triamidophénylcarbine (sel de rosaniline).

Les sels du vert malachite et de l'hexaméthylrosaniline posséderaient une constitution semblable.

F. R.

Fabrication des matières colorantes au moyen du bois de santal et de quelques bois analogues ;

G. THOMAS (Manchester, brevet anglais 875, 20 janvier 1887).

— On peut extraire du santal la matière colorante qu'il renferme, et qui est connue sous le nom de santaline, par des épuisements à l'alcool méthylique ou par l'emploi de solutions alcalines et chaudes de soudé caustique ou de sels alcalins, cristaux de soude, bicarbonate, borate, phosphate de sodium, ou des sels de potassium correspondants. La matière colorante ainsi dissoute est précipitée par un acide, recueillie, lavée et séchée. Sous cette forme, elle est insoluble dans l'eau, mais on la rend soluble en la chauffant avec 6 parties d'acide sulfurique à 66° B., à 35-45°, jusqu'à ce qu'une prise d'essai soit soluble dans l'eau. Au lieu de l'acide ordinaire, on peut employer l'acide fumant renfermant 10 0/0 d'anhydride; il faut 4 parties de cet acide à la température de 10-20°. Le produit de la réaction est versé dans de l'eau salée; la matière colorante se précipite. Elle est soluble dans l'eau et s'applique comme les autres couleurs dérivées du goudron de houille.

A. et P. B.

Recherche de l'huile de résine dans les huiles végétales et minérales ;

STORCH. — Dans son travail sur l'acide quinovique, Liebermann (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 1884, t. 17, p. 869) a montré que la solution de cet acide dans l'acide acétique cristallisable, traité par un peu d'acide sulfurique concentré, fournit une belle coloration rouge qu'on obtient également avec les acides pimarique et sylvique. Ces acides existant dans l'huile de résine, Storch (*Dingler's polytechnisches Journ.*, t. 267, p. 28) propose d'appliquer la réaction de Liebermann pour caractériser cette huile et déceler sa présence dans les matières grasses.

Si l'on ajoute à quelques gouttes d'huile de résine 1 centimètre cube d'acide acétique cristallisable, et ensuite 1 goutte d'acide sulfurique concentré, on obtient une coloration rouge-violacé qui passe rapidement au brun.

Pour rechercher l'huile de résine dans les huiles minérales, on prend 1 à 2 centimètres cubes de l'huile; on l'agite avec 1 centimètre cube environ d'acide acétique; on chauffe légèrement et on laisse refroidir. On sépare alors la solution acétique, et si l'échan-

tillon renferme de l'huile de résine, on obtient la coloration violacée en ajoutant une goutte d'acide sulfurique.

Cette réaction ne peut pas servir à déceler l'huile de résine dans les huiles grasses; les huiles végétales (l'huile d'olive par exemple) et certaines huiles animales (graisse du suint) donnent cette coloration, qui est due, dans ce cas, à l'action de l'acide sulfurique sur la cholestérine que renferment ces matières grasses.

Holde (*Journ. of the Soc. of chem. ind.*, t. 7, p. 526) propose de rechercher la présence de l'huile de résine dans les huiles minérales ou végétales par le procédé suivant : l'huile à essayer est agitée avec de l'acide sulfurique (1, 53 de densité); s'il y a de l'huile de résine, celui-ci se colore en violet; en l'absence de résine, on n'obtient pas de coloration.

Certains échantillons d'huiles minérales noircissent fortement lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, et l'acide prend lui-même une coloration brun foncé. Dans ce cas, l'échantillon est d'abord agité avec de l'alcool et la solution alcoolique traitée par l'acide. En présence de l'huile de résine, la couleur violette apparaît immédiatement.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 FÉVRIER 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres résidants :

M. LOINTET (Gaston), à la Pharmacie centrale de Saint-Denis.

M. LEPLAY, 104, rue Lafayette.

Sont présentés comme membres résidants :

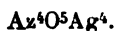
M. GEORGIAU, présenté par MM. ANDRÉ et RAFFY.

M. PITOIS (Eugène), 16, rue Linné, présenté par MM. VERNEUIL et BECQUET.

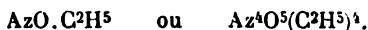
M. MAQUENNE a fait réagir sur l'hypoazotite d'argent l'iodure d'éthyle à 40°. La réaction est complète et le liquide résidu très explosif. La décomposition est très nette, sans dégagement gazeux. D'après divers auteurs, la formule de l'hypoazotite d'argent est



MM. Berthelot et Ogier ont proposé la formule



On obtient donc :



Le point d'ébullition de ce corps étant situé probablement au-dessus de 80°, le poids moléculaire de l'hypoazotite d'éthyle est probablement voisin de celui que donne la formule de M. Berthelot.

M. BERTHELOT rappelle, à cette occasion, que la différence entre la stabilité et les réactions des cyanures alcalins, comparées à celle des cyanures d'argent et de mercure, sont corrélatives avec la grande différence entre les chaleurs dégagées par l'union de

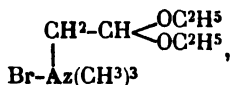
l'acide cyanhydrique et des oxydes de potassium, de mercure et d'argent. De là, sans doute, la diversité des composés formés par la réaction des deux catégories de cyanures sur l'iodure d'éthyle. Ces composés eux-mêmes sont formés sans doute avec des dégagements de chaleur très différents, ainsi qu'il résulte en fait de l'étude d'une réaction analogue, celle de l'acide nitrique, lequel forme des éthers en dégageant + 6 calories seulement, et des dérivés nitrés en dégageant + 36 calories, toujours en vertu d'une réaction pareille.

Il doit en être de même de l'éther nitreux opposé au nitréthane. Dans tous les cas, les composés les plus stables sont ceux qui correspondent au dégagement de chaleur, c'est-à-dire à la perte d'énergie la plus considérable.

M. BERTHELOT communique ensuite une observation récente d'une expérience dans laquelle le nitrate de méthyle a détoné par le simple frottement de deux tubes de verre juxtaposés bout à bout, à une température voisine de zéro, et insiste sur les précautions qu'exige invariablement le maniement de corps explosifs tels que le nitrate de méthyle.

M. GRIMAUX a étudié, en collaboration avec M. Lochert, l'action de l'acétal bromé sur la triméthylamine vers 100°.

On obtient ainsi le bromure d'acétaltriméthylammonium



donnant un chloroplatinate bien cristallisé.

Ce produit, dont la composition est celle de la muscarine diéthylée, est hypnotisant et soporifique à petite dose.

Les auteurs continuent l'étude des produits obtenus dans la réaction des bases tertiaires, notamment de la pyridine, avec l'acétal bromé.

M. BOUCHARDAT a étudié l'action des acides sur l'essence de térébenthine. Il a traité les résidus de la préparation de terpène par la potasse alcoolique. On enlève ainsi tout l'acide nitrique. Par une série de distillations, on a isolé divers produits se rattachant à la série des composés du camphène et à celle du terpène. D'abord une petite quantité de camphène et de terpène, du bornéol dextrogyre et du bornéol lévogyre qui ont pu être isolés à l'état solide; enfin de la terpène anhydre mélangée d'éthylterpénol.

La proportion des bornéols est de plus du tiers de la masse des résidus de terpène.

M. TANRET, en chauffant les eaux-mères de préparation de terpène avec la potasse alcoolique, a obtenu du nitrite de potasse et non du nitrate, et croit à la formation de l'acide nitreux plutôt qu'à celle de l'acide nitrique.

M. ANDRÉ rend compte de ses recherches sur le chloramidure de mercure $AzH^3.HgCl$ et le chlorure d'oxydimercure-ammonium $AzH^3(HgOHg)Cl$, et décrit les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir chacun de ces corps à l'état de pureté. Il montre notamment l'action de la concentration, celle des masses en présence au point de vue de leur formation, et décrit les procédés analytiques suivis dans cette étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 24. — Sur l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer : 1° chrome; par M. A. CARNOT.

L'eau oxygénée détermine, sur les solutions de divers métaux de la famille du fer, des réactions tantôt oxydantes, tantôt réductives, qui peuvent être mises à profit dans l'analyse chimique. Je m'occuperai successivement du chrome, du manganèse, du fer, du cobalt et du nickel.

1° *Chrome*. — L'acide chromique fournit avec l'eau oxygénée une réaction très remarquable, à laquelle est demeuré attaché le nom de Barreswil, consistant dans la coloration bleue qui se produit dès que l'on mélange les solutions étendues et froides des deux substances. Cette réaction est caractéristique pour l'eau oxygénée; elle l'est également pour les chromates, à la condition d'y ajouter un très léger excès d'un acide fort, pour mettre l'acide chromique en liberté.

Cette coloration est assez fugitive; elle dure quelques minutes à peine, si la solution est presque neutre; elle disparaît au bout de quelques secondes, si elle renferme plus d'un centième d'acide chlorhydrique ou sulfurique libre. Barreswil l'avait attribuée à la formation d'un acide perchromique instable; M. Moissan a montré

qu'elle est due à une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée ($\text{CrO}^3.\text{HO}^2$).

J'ai reconnu que, lorsque l'eau oxygénée a épuisé son action, l'acide chromique se trouve entièrement réduit à l'état de sesquioxyde de chrome, tandis qu'une quantité correspondante d'eau oxygénée a été détruite.

Cette réaction peut, en conséquence, fournir un moyen de dosage volumétrique soit pour l'eau oxygénée, soit pour l'acide chromique.

En versant peu à peu une liqueur titrée de bichromate de potasse dans une solution étendue d'eau oxygénée, légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on voit se produire, à chaque addition nouvelle, une teinte bleue qui disparaît en quelques secondes par agitation. On peut ainsi déterminer le titre d'une solution d'eau oxygénée au moyen du bichromate, comme on le fait en solution sulfurique à l'aide du permanganate de potasse. Mais le permanganate est préférable, à cause de la netteté plus grande et de la persistance de la coloration qu'il produit.

Le dosage de l'acide chromique par l'eau oxygénée se fait, au contraire, dans des conditions avantageuses ; car il est exact, facile à exécuter, et il n'exige l'introduction d'aucun élément fixe qui puisse entraver les opérations suivantes, s'il s'agit d'une analyse complète.

Les conditions que j'ai trouvées les plus favorables sont les suivantes :

La solution de chromate à examiner est placée dans un verre à fond plat ou dans une fiole ; on l'étend d'eau, s'il y a lieu, jusqu'à 50 centimètres cubes au moins, et on la neutralise soit par l'ammoniaque, soit par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, en lui laissant une très légère acidité.

On prend pour réactif de l'eau oxygénée très étendue, par exemple l'eau oxygénée du commerce étendue de 5, 10 ou 20 volumes d'eau pure. Elle présente, dans ces conditions, une très grande stabilité à la température ordinaire. On la verse d'une burette graduée, toute en verre, dans le vase où est la solution, qu'on tient à la main au-dessus d'un papier blanc.

Les premières gouttes produisent dans le liquide jaune une série de taches de teinte sombre, qui disparaissent bientôt ; plus tard, le liquide prend une coloration bleue, qui disparaît également, si l'on fait tourner le vase. Il prend enfin une teinte verte, plus ou moins intense, suivant la proportion de chrome. On s'arrête aussitôt que la dernière goutte a cessé de produire une tache

bleue, et l'on note le volume d'eau oxygénée employé à ce moment.

On opère de la même façon en partant d'un volume mesuré de bichromate de potasse pur, en dissolution titrée, et la comparaison des volumes permet de calculer facilement la teneur en acide chromique de la première solution. Pour que les phénomènes de coloration soient tout à fait comparables dans les deux expériences, il est bon que les volumes de liquides et les quantités d'acide chromique ne soient pas trop différents, ce qu'on réalise facilement en se guidant sur la coloration du bichromate.

Il convient d'éviter que la coloration finale soit trop foncée et empêche de bien apercevoir la coloration bleue passagère ; pour cela, il ne faut pas dépasser la proportion de 0^{cr},2 à 0^{cr},3 d'acide chromique.

La solution titrée du bichromate de potasse, qui sert de comparaison, est facile à préparer et se conserve sans aucune altération dans un vase bien bouché. L'eau oxygénée très étendue est, de son côté, suffisamment stable pour servir à une série nombreuse de dosages, sans qu'il y ait à craindre aucun changement de titre pendant la durée de ces opérations.

N° 25. — Sur l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer : 1° chrome ; 2° manganèse ; 3° fer ; par M. A. CARNOT.

1° Chrome. — J'ai montré que l'eau oxygénée réduit très rapidement et complètement l'acide chromique dans une solution froide et acide.

Elle opère la transformation inverse et peut servir à peroxyder entièrement l'oxyde de chrome dans une solution chaude alcaline ou ammoniacale. La réaction en liqueur ammoniacale présente un intérêt particulier ; elle diffère de tous les procédés employés jusqu'ici pour la peroxydation du chrome, en ce qu'elle dispense de l'introduction de réactifs fixes, qu'il faut éviter autant que possible dans les analyses.

Une solution étendue de chlorure de chrome, par exemple, chauffée à 100°, additionnée de quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, puis sursaturée par l'ammoniaque et chauffée de nouveau jusqu'à ébullition, devient d'abord trouble et brune, puis limpide et jaune clair, en passant à l'état de chromate d'ammoniaque. On facilite la réaction en agitant la fiole, pendant que se produit le dégagement de l'oxygène. S'il restait un peu d'oxyde de chrome non transformé, il faudrait le laisser déposer, le séparer par dé-

cantation, le redissoudre dans un acide et recommencer l'addition d'eau oxygénée et d'ammoniaque.

La peroxydation une fois terminée, l'acide chromique peut être dosé volumétriquement, soit par l'eau oxygénée, soit par un autre réducteur en solution titrée. Il importe seulement, pour ce dosage, qu'il ne reste aucune trace du premier réactif; mais cette condition est facile à remplir, car l'eau oxygénée a complètement disparu au bout de quelques minutes d'ébullition en présence d'un assez grand excès d'ammoniaque. On serait d'ailleurs averti à temps de sa présence; car, en acidifiant la liqueur refroidie, on verrait apparaître la teinte bleue caractéristique de l'eau oxygénée en présence de l'acide chromique. Il faudrait alors faire bouillir de nouveau avec de l'ammoniaque et un peu d'eau oxygénée, que l'on expulserait entièrement.

Le même réactif peut être utilement employé pour les *analyses pondérales*; mais il faut alors en vérifier la pureté, s'il est pris dans le commerce, ou le préparer soi-même. La présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique est, en général, sans inconvénient.

Le chrome sera peroxydé par l'eau oxygénée en liqueur ammoniacale et séparé, par une ou deux opérations semblables, des oxydes qui sont précipités par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque.

Puis la solution de chromate sera réduite par l'eau oxygénée en présence d'un léger excès d'acide et portée à l'ébullition.

Si l'on sursaturait alors par l'ammoniaque, il y aurait suroxydation partielle du chrome par l'eau oxygénée qui n'aurait pas été détruite, et la liqueur resterait colorée en jaune. On évite cet inconvénient en faisant passer pendant quelques instants un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution chaude, puis saturant par l'ammoniaque et faisant bouillir. Le précipité d'oxyde de chrome est ainsi bien complet.

On arrive également à un très bon dosage en ajoutant à la solution faiblement acide, que l'on vient de réduire par l'eau oxygénée, du phosphate, puis de l'acétate de soude ou d'ammoniaque, et portant à l'ébullition pendant dix ou quinze minutes. La liqueur restant acide, il ne se produit pas de peroxydation, et l'on obtient le précipité de chrome hydraté, d'un beau vert, dont j'ai déjà indiqué la formation dans des circonstances analogues (*C. R.*, t. 22, p. 154).

Ces deux méthodes de dosage, volumétrique et pondérale, fournissent des solutions simples pour diverses questions d'analyse chimique :

Si l'on veut, par exemple, déterminer dans un mélange les proportions d'acide chromique et de sesquioxyde de chrome, on fera le dosage volumétrique du premier par l'eau oxygénée, puis on précipitera la totalité du chrome à l'état d'oxyde ou de phosphate.

Si l'on a un mélange de chromate et d'aluminate alcalins, comme cela se présente après l'attaque du fer chromé par les fondants alcalins et la séparation de la silice, on dosera l'acide chromique par l'eau oxygénée, puis on précipitera ensemble et on pèsera les deux phosphates de chrome et d'alumine ; connaissant le chrome, on calculera l'alumine par différence.

S'il s'agit d'une solution contenant du fer et du chrome à l'état de sesquioxyde, on peroxydera par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, on fera bouillir de cinq à dix minutes, puis on redissoudra dans un faible excès d'acide et l'on déterminera l'acide chromique et l'oxyde de fer, comme je l'ai indiqué pour l'alumine dans le cas précédent.

2° *Manganèse.* — Le manganèse éprouve, comme le chrome, sous l'influence de l'eau oxygénée, une réduction en liqueur acide et une suroxydation en liqueur ammoniacale.

Je n'insisterai pas sur la première réaction, qui est bien connue et que l'on utilise pour le dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potasse.

La seconde me semble mériter quelque attention, à cause des facilités qu'elle donne pour le dosage du manganèse.

Si l'on verse quelques centimètres cubes d'eau oxygénée et ensuite de l'ammoniaque dans une solution contenant un sel manganéux, on voit se produire aussitôt un précipité brun foncé, qui renferme la totalité du manganèse. Chauffé à l'ébullition, le précipité se rassemble très bien et peut se recueillir aisément ; mais il retient une partie des bases qui étaient contenues dans la liqueur et n'en peut être débarrassé que par une série de précipitations semblables, qui sont d'ailleurs très rapidement faites. Il faut que la dernière solution soit presque exempte de bases étrangères pour donner un bon dosage pondéral du manganèse.

Mais le dosage volumétrique peut toujours se faire dans de bonnes conditions ; je me suis assuré, en effet, que l'oxyde de manganèse précipité offre toujours le même degré d'oxydation représenté par la formule $Mn^{\circ}O^{11}$ (ou $5MnO^{\circ}.MnO$), qu'il soit seul ou en présence de la chaux, de la baryte, de l'oxyde de zinc ou de l'oxyde de fer. On devra seulement faire bouillir pendant dix minutes la solution rendue ammoniacale, afin de se débarrasser complètement de l'eau oxygénée employée en excès ; puis on détermi-

nera l'oxygène disponible du composé par un dosage volumétrique (par exemple, au moyen de l'acide oxalique, de l'acide sulfurique et du permanganate de potasse en solution titrée), et on calculera le manganèse, sachant que 5 équivalents d'oxygène disponible correspondent exactement à 6 équivalents de manganèse.

3° *Fer.* — Je ne citerai le fer que pour mémoire ; tout le monde sait qu'il est peroxydé par l'eau oxygénée dans une solution acide, contrairement aux deux métaux précédents. La transformation est immédiate, même à froid, et se fait plus commodément qu'avec tout autre réactif oxydant.

N° 26. — Sur une nouvelle méthode de dosage de la lithine au moyen des fluorures ; par M. A. CARNOT.

La présence de la lithine a été constatée dans un assez grand nombre d'eaux minérales, principalement dans les eaux riches en chlorures ou en carbonates alcalins. Son dosage présente une certaine importance, à raison des propriétés thérapeutiques qu'on s'accorde à lui attribuer. Mais les procédés suivis pour opérer ce dosage laissent encore beaucoup à désirer, les uns à cause de leur peu d'exactitude, les autres à cause de la complication et de la longueur des opérations analytiques.

Le spectroscope fournit les indications les plus précieuses pour la recherche qualitative de la lithine, à cause de l'extrême sensibilité de la réaction ; mais la comparaison de l'intensité des raies spectrales ne peut donner qu'une approximation douteuse sur la proportion du métal, surtout lorsque cette proportion devient notable et dépasse quelques milligrammes par litre d'eau.

Quant à la détermination quantitative, qui fera l'objet de cette note, elle s'obtient jusqu'ici par voie directe ou par voie indirecte, après que l'on a concentré tout le chlorure de lithium avec une faible partie des autres chlorures alcalins par l'emploi de l'alcool et de l'éther.

Le dosage direct se fait en précipitant la lithine à l'état de phosphate tribasique en présence d'un excès de soude caustique à l'ébullition (Mayer) ; mais le précipité, bien que lavé à l'eau ammoniacale, retient une certaine quantité de soude (Rammelsberg) et ne peut être purifié que par des opérations longues et minutieuses (Frésenius).

Le dosage indirect s'obtient en fixant aussi exactement que possible le poids total des chlorures alcalins, puis celui du chlore et celui du potassium, et calculant ensuite les proportions de lithium

et de sodium. Les opérations sont longues et le calcul laisse toujours de l'incertitude; il donne des résultats erronés, si le mélange renferme du chlorure de magnésium, même en petite quantité, comme cela arrive presque toujours dans l'examen des eaux minérales.

A l'occasion de l'analyse de quelques eaux minérales françaises, où le spectroscope avait révélé la présence de la lithine en proportion élevée, j'ai cherché une nouvelle méthode de dosage qui fût plus sûre et plus simple que les précédentes. Je me suis arrêté à une méthode fondée sur les propriétés des fluorures, et principalement sur leur degré différent de solubilité.

Le fluorure de potassium est très soluble dans l'eau, ainsi que ceux de césium et de rubidium; beaucoup moins soluble que ceux-ci, le fluorure de sodium ne demande que 25 parties d'eau froide (Fremy). J'ai trouvé pour le fluorure de lithium une solubilité beaucoup moindre: 1 partie de ce sel récemment précipité et encore humide exige environ 800 parties d'eau pure, à la température ordinaire, et 1900 parties d'un mélange, à volumes égaux, d'eau et d'ammoniaque. L'addition d'un peu de fluorure d'ammonium diminue encore la solubilité (sans doute en faisant obstacle à la dissociation du fluorure alcalin, que les expériences de M. Berthelot ont montrée si facile), car elle se réduit alors à $1/2100^{\circ}$ dans l'eau, $1/3000^{\circ}$ dans un mélange de $3/4$ eau et $1/4$ ammoniaque et $1/3500^{\circ}$ dans un mélange d'eau et d'ammoniaque, à volumes égaux. Or, il faut au moins 70 parties de ce dernier liquide pour dissoudre 1 partie de fluorure de sodium.

On peut profiter de cette différence de solubilité pour isoler le sel de lithium, mais à la condition d'opérer dans une quantité de liquide assez faible pour que la perte de lithium soit à peine sensible, et en présence d'une quantité de sel de soude qui ne soit pas trop grande, afin d'éviter qu'il se fasse aucun dépôt de fluorure de sodium.

Le réactif dont je me suis servi est le fluorure d'ammonium. Il se trouve dans le commerce; mais il est indispensable de le purifier, parce qu'il renferme du fluosilicate en quantité assez grande. On dissout quelques grammes du sel dans un petit volume d'eau, on ajoute un volume double d'ammoniaque, on porte à l'ébullition pendant quelques secondes, puis on laisse refroidir, on filtre et on lave à l'ammoniaque. La silice se trouve ainsi éliminée et l'on a le fluorure en solution ammoniacale assez concentrée, que l'on conserve soit dans un creuset de platine couvert, soit dans un vase

fermé en verre, où il peut rester plusieurs jours sans y produire aucune altération.

Supposons que l'on ait en solution quelques décigrammes au plus d'un sel de lithine avec des quantités comparables d'autres sels alcalins ou du moins des quantités ne dépassant pas dix ou quinze fois celle du premier. On opérera de la façon suivante :

La solution est réduite à quelques centimètres cubes dans une capsule de platine tarée; on y verse le fluorure d'ammonium et un excès d'ammoniaque, jusqu'à un volume de 15 à 20 centimètres cubes, proportionné à la quantité de sels. On mélange bien et on laisse reposer. Il se fait un précipité blanc, peu visible, assez gélatineux, de fluorure de lithium, qui adhère, en partie du moins, au fond de la capsule. Le lendemain, il est bien complet; on décante la presque totalité du liquide sur un très petit filtre, on le remplace par quelques centimètres cubes d'eau ammoniacale avec fluorure d'ammonium, on agite avec la spatule de platine et on laisse déposer. Bientôt après on peut faire une deuxième et une troisième décantation, et laver le filtre avec quelques gouttes du même réactif. On enlève ainsi tous les sels alcalins solubles et l'on a, partie sur le filtre, partie dans la capsule, tout le sel de lithium imprégné seulement d'ammoniaque et de fluorure d'ammonium.

On chasse les matières volatiles en chauffant très légèrement, on brûle le filtre, on traite les cendres par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et l'on réunit tout le liquide dans la capsule tarée. On évapore et calcine doucement jusqu'à disparition complète des vapeurs d'acide sulfurique et l'on pèse le sulfate neutre de lithine.

Pour tenir compte de la solubilité du fluorure de lithium dans le liquide ammoniacal, on mesure le volume total de liquide filtré (variant en général de 30 à 50^{cc}). D'après les résultats cités plus haut et en remarquant que les eaux de lavage sont restées peu de temps en contact avec le précipité, on peut admettre que 7 centimètres cubes du liquide renferment sensiblement 2 milligrammes de fluorure de lithium, correspondant à peu près à 4 milligrammes de sulfate ou à 1 milligramme de lithine. On ajoute la quantité ainsi calculée à celle qui a été pesée directement.

Je citerai quelques résultats obtenus dans les dernières expériences synthétiques, que j'ai faites pour préciser les conditions du dosage.

En opérant sur un mélange de 0^{gr},100 de carbonate de lithine, 0^{gr},300 de carbonate de soude, 0^{gr},300 de nitrate de potasse et for-

mant des nitrates, puis des fluorures, j'ai trouvé 0^{gr},148 de sulfate de lithine (calculé : 0^{gr},1486).

Sur 0^{gr},050 de carbonate de lithine, 0^{gr},350 de carbonate de soude, 0^{gr},450 de chlorure de potassium et formant des chlorures, j'ai obtenu 0^{gr},075 de sulfate de lithine (calculé : 0^{gr},0743).

0^{gr},030 de LiOCO³; 0^{gr},120 de NaOCO³; 0^{gr},060 de KOAzO⁵ ont donné 0^{gr},045 de LiOSO³ (calculé : 0^{gr},0446).

0^{gr},100 de LiOCO³; 0^{gr},200 de NaOCO³; 0^{gr},200 de KCl ont donné 0^{gr},1475 de LiOSO³ (calculé : 0^{gr},1486).

Ces résultats sont évidemment très satisfaisants ; les opérations sont assez simples ; enfin la méthode présente cet avantage accessoire de ne laisser que des sels facilement volatils avec les sels de potasse et de soude, en sorte que l'on peut, sans difficulté, continuer la séparation des alcalis sur le liquide filtré.

**N° 27. — Sur le dosage de la lithine dans les eaux minérales.
Analyse de deux sources de la Côte-d'Or; par M. A. CARNOT.**

Dans les eaux minérales, la proportion de lithine est toujours extrêmement faible en comparaison de celle des autres alcalis, et principalement de la soude. Une première opération est donc nécessaire pour concentrer le sel de lithine en éliminant la plus grande partie possible des autres sels. C'est sur le produit de cette concentration que s'effectuera ensuite le dosage de la lithine. J'indiquerai sommairement la marche à suivre.

On mesure un volume d'eau qui peut varier depuis 1 litre jusqu'à 10 litres, suivant la teneur présumée en lithine ; on le réduit par évaporation et l'on se débarrasse successivement des carbonates alcalino-terreux et de l'oxyde de fer, de la silice, de l'acide sulfurique, de la magnésie, de la baryte et de la chaux, enfin des sels ammoniacaux, en ayant soin de vérifier par le spectroscope qu'aucun des précipités formés ne retient de lithine. On arrive ainsi à n'avoir en dissolution que les chlorures alcalins seuls ou accompagnés de quelques traces de chlorure de magnésium.

Cette dissolution, légèrement acidifiée, est évaporée doucement jusqu'à ce que les sels commencent à se déposer ; on agite alors constamment avec la spatule de platine, de manière à n'avoir qu'une poudre cristalline fine et facile à laver. On arrête avant siccité et l'on mêle avec de l'alcool à 90/100° environ ; on triture avec le pilon et on laisse digérer quelque temps, puis on filtre et l'on essore à la trompe. On enlève ainsi une grande partie des chlorures alcalins et on vérifie au spectroscope qu'ils ne renferment pas de

lithium. L'alcool est distillé; le résidu salin qu'il laisse est redissous dans un peu d'eau avec deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique, puis évaporé et traité, encore humide, par de l'alcool concentré. On reçoit sur un filtre, onessore et on lave avec l'alcool seul d'abord, puis additionné d'éther, qui dissout les dernières parties de chlorure de lithium; on s'assure qu'il n'en reste pas dans le mélange salin après qu'il a été essoré. On distille l'alcool étheré et l'on n'a plus, avec le chlorure de lithium, qu'une faible proportion des autres chlorures alcalins.

On applique à ce mélange la méthode de dosage du *lithium*, que j'ai exposée récemment et que je rappelle en peu de mots : on dissout dans 15 ou 20 centimètres cubes d'eau, on ajoute un égal volume d'ammoniaque et un peu de fluorure d'ammonium en solution ammoniacale. Après plusieurs heures de repos, on décante sur un très petit filtre (purifié par lavage à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique). On lave deux fois avec de petits volumes des mêmes réactifs. On mesure le liquide filtré et l'on peut estimer qu'il tient en dissolution 1 milligramme de fluorure de lithium pour 3^{es},5, quantité dont on tiendra compte dans le calcul.

On calcine faiblement le précipité, pour chasser l'ammoniaque et le fluorure d'ammonium, et l'on pèse; puis on transforme le fluorure en sulfate, qu'on pèse à son tour dans la même capsule.

Le poids du sulfate doit être un peu plus que double de celui du fluorure ($\frac{\text{LiOSO}_3}{\text{LiFl}} = 2,115$), s'il n'y a pas d'autre métal que le lithium. Il y a là un moyen de contrôle des plus précieux, car les autres métaux alcalins donneraient une proportion très différente :

$$\frac{\text{NaOSO}_3}{\text{NaFl}} = 1,69; \quad \frac{\text{KOSO}_3}{\text{KFl}} = 1,50.$$

On pourrait même se servir des deux nombres obtenus pour calculer le lithium et le sodium, s'ils étaient seuls.

Mais il est plus sûr, s'il y a désaccord entre les poids de fluorure et de sulfate, de recommencer la précipitation du fluorure de lithium, sur les sulfates pesés et dissous dans quelques centimètres cubes d'eau.

Après la séparation des fluorures insolubles, le liquide ammoniacal filtré ne renferme que les métaux alcalins autres que le lithium. On peut les y rechercher par les méthodes connues, après avoir expulsé l'ammoniaque et le fluorure d'ammonium.

J'ai dit plus haut que, souvent, la solution alcoolique des chlorures renferme une petite quantité de *magnésium*, que l'on n'a pas

réussi à éliminer complètement. J'ai dû me préoccuper de la présence de cet élément pour l'exactitude des dosages. Je me suis assuré que le magnésium est intégralement précipité à l'état de fluorure dans les conditions favorables pour le dosage du lithium. Les deux sels sont transformés en sulfates, pesés et dissous dans 40 ou 50 centimètres cubes d'eau; on ajoute du sel ammoniac, de l'ammoniaque et du phosphate, afin de précipiter la magnésie, qu'on dose à l'état de pyrophosphate. On calcule le poids correspondant de sulfate de magnésie et on le retranche du poids total des sulfates pour avoir celui du sulfate de lithine.

Les expériences de contrôle que j'ai faites sur des mélanges de sels de lithine, de magnésie, de soude et de potasse m'ont donné des résultats très satisfaisants.

Je crois intéressant de présenter, à cette occasion, l'analyse de deux sources minérales du département de la Côte-d'Or, dont la teneur en lithine est exceptionnelle et où la recherche de cet élément a été faite en suivant la méthode précédente.

1° *Fontaine salée du hameau de Maizières*, vallée de l'Arroux, commune de Magnien, canton d'Arnay-le-Duc, arrondissement de Beaune;

2° *Source minérale de Santenay*, canton de Nolay, arrondissement de Beaune.

Composition élémentaire pour 1 litre.

	Source de Maizières. gr	Source de Santenay. gr
Acide carbonique libre.....	"	0,1286
— des bicarbonates.....	0,1998	0,1870
— chlorhydrique.....	2,1620	3,4330
— sulfurique.....	0,0312	1,8538
Silice.....	0,0260	0,0345
Protoxyde de fer.....	0,0072	0,0067
Chaux.....	0,3290	0,4648
Magnésie.....	0,0208	0,0576
Soude.....	1,4680	3,7310
Potasse.....	0,1605	0,1233
Lithine.....	0,0240	0,0310
Matières organiques.....	traces	traces
	4,4285	10,0513
Résidu fixe (pris à 180°).....	3,6440	8,9800

Groupeement hypothétique des éléments.

	Source de Malzières.	Source de Santenay.
	gr	gr
Acide carbonique libre.....	"	0,1286
Silice.....	0,0260	0,0345
Bicarbonate de chaux.....	0,3268	0,2926
— de protoxyde de fer.....	0,0144	0,0149
Sulfate de chaux.....	0,0218	0,8525
— de magnésie.....	"	0,1725
— de soude.....	"	2,1962
Chlorure de calcium.....	0,3565	"
— de magnésium.....	0,0494	"
— de sodium.....	2,7710	5,2313
— de potassium.....	0,2540	0,1953
— de lithium.....	0,0690	0,0874
Matières organiques.....	traces	traces
	3,8889	9,2058

N° 28. — La saccharification diastasique; par M. A. REYCHLER.

I. — Th. de Saussure (1), répétant une expérience faite par Kirchoff peu de temps auparavant, constata qu'en ajoutant du gluten sec à une double quantité d'amidon réduit à l'état d'empois, et faisant digérer le tout pendant dix ou douze heures, on retrouve l'amidon partiellement converti en une matière de nature gommeuse (un quinzième) et une matière de nature sucrée (un septième environ de l'amidon). Le sucre est moins soluble dans l'alcool que celui qui provient de la saccharification par l'acide sulfurique étendu. Les produits sont difficiles à isoler.

Plus tard, Bouchardat (2) fit également des essais de saccharification par l'intervention de différentes matières albuminoïdes. La transformation constatée par lui ne fut, en aucun cas, bien avancée. Le gluten sec et pulvérisé agissait mieux que le gluten frais (3).

Pour étudier à mon tour l'action du gluten, j'ai commencé par le mettre en dissolution, m'adressant de préférence aux dissolvants acides qui, au point de vue de la saccharification diastasique, ont une influence moins nuisible que les bases.

(1) *Ann. chim. phys.* (2), t. 11, p. 379; année 1819.

(2) *Ibid.* (3), t. 11, p. 61; année 1845.

(3) Voir aussi un travail de SELMI, publié par VERNON, dans le *Moniteur scientifique* de 1882.

Le gluten frais, bien lavé et exprimé, mais pouvant cependant retenir encore une certaine quantité d'albumine végétale, et même des traces d'amidon (?), a été mis à digérer vers 40 à 50° avec des acides ou des sels acides en solution très étendue. Au bout de quelques heures généralement la dissolution était faite ; mais, même dans les cas les plus favorables, la liqueur restait lactescente et, la plupart du temps, déposait même un résidu insoluble.

J'ai pu constater l'action dissolvante de l'acide chlorhydrique, du bisulfite de potassium, de l'acide phosphorique et des phosphates acides des métaux alcalins. Le bicarbonate de potassium dissout lentement une quantité relativement faible de gluten. Les acides acétique, tartrique, lactique et formique ont une action assez énergique. L'acide gommique, la dextrine et la mannite se montrent quasi-indifférents.

Les solutions ainsi obtenues présentent en commun certains caractères.

L'ébullition ne les coagule pas.

La potasse caustique, ajoutée goutte à goutte, fait naître un précipité. Quelques gouttes de plus redissolvent le tout. Pour constater ceci, il faut faire usage d'un réactif extrêmement étendu.

Un ou deux volumes d'alcool rendent les solutions plus claires. Dans certaines solutions, beaucoup d'alcool provoque une précipitation.

Le ferrocyanure de potassium produit un précipité soluble dans beaucoup d'acide acétique.

Le chlorure mercurique est sans action apparente.

La liqueur cupropotassique subit à chaud une réduction plus ou moins prononcée : elle prend une teinte un peu violacée et peut même déposer de l'oxyde cuivreux. Cela peut tenir à la présence d'une trace d'amidon saccharifié (?).

D'après Lintner (1), une réaction tout à fait caractéristique de la diastase serait la coloration en bleu par l'eau oxygénée et la teinture de gaïac. L'extrait d'orge, l'extrait de farine, de froment, etc., fournissent cette réaction. Le gluten isolé ne la donne point.

Mes solutions de gluten donnent cette réaction. L'ébullition, ainsi que l'addition d'une base ou d'un acide un peu concentré, empêchent la coloration de prendre naissance.

Les solutions ainsi essayées avaient été obtenues en dissolvant, par quatre ou cinq heures de digestion vers 40°, le gluten de

(1) *Journal für prakt. Chem.*, t. 34 et 36.

10 grammes de farine de froment dans 55 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au $1/10000^{\circ}$, de phosphate acide de potassium au $1/5000^{\circ}$, d'acide acétique ou formique au $1/10000^{\circ}$.

Ce n'est point là la seule ressemblance que le gluten dissous offre avec le principe désigné sous le nom de diastase. En effet, toutes mes solutions de gluten, mises en présence d'un empois d'amidon plus ou moins étendu et maintenu à $50-60^{\circ}$, le convertissent en produits solubles et réducteurs. Ce pouvoir diastasique est détruit par l'ébullition, et notablement diminué ou même supprimé par une concentration un peu forte de la liqueur employée comme dissolvant du gluten. Une acidité très faible, à peine perceptible au goût, est une des principales conditions du succès. Si on neutralise, même avec la plus grande prudence (jusqu'à redissoudre tout juste le précipité d'abord formé), le pouvoir hydratant disparaît ou se trouve énormément réduit.

Pour donner une idée de l'activité de mes solutions de gluten, je citerai les chiffres fournis par une couple de mes expériences.

Formant avec 2 grammes d'amidon (1,76 de produit vrai) et 250 grammes d'eau un léger empois, ajoutant, après refroidissement, 10 centimètres cubes d'une solution renfermant le gluten de 20 grammes de farine de froment dans 130 centimètres cubes de phosphate acide de sodium au $1/1000^{\circ}$, ou 2 centimètres cubes d'une solution renfermant le gluten de 20 grammes de farine dans 100 centimètres cubes de phosphate acide de potassium au $1/500^{\circ}$, maintenant le tout à une douce chaleur (40 à 50°) pendant environ cinq heures, on a obtenu des mouls assez bien liquéfiés, pouvant réduire respectivement 138 et 135 centimètres cubes de liqueur cupropotassique (Soxhlet).

On remarquera que nous employons beaucoup moins de gluten que ne le firent de Saussure et Bouchardat dans les travaux déjà cités. L'effet produit est cependant beaucoup plus grand (1).

Nous avons constaté que d'autres matières albuminoïdes sont très inférieures au gluten, quant à leur action dissolvante de l'amidon. L'albumine et la gélatine, agissant simultanément avec nos solutions acides très étendues, ne produisent qu'une saccharification assez insignifiante. Enfin les acides seuls, employés très étendus comme pour la dissolution du gluten, ne dissolvent point

(1) En effet, 1^{er}, 76 d'amidon, engagé dans du *malt vrai*, vaudrait, après saccharification diastasique, un peu plus que 200 centimètres cubes de liqueur cupropotassique. Dans nos essais, cette même quantité d'amidon vaut 138 centimètres cubes de liqueur de titrage.

l'amidon. La chose a été constatée pour le phosphate acide de sodium, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique.

II. — Dans les grains, il n'y a pas seulement le gluten ; il y a aussi l'albumine végétale soluble qui s'en va avec les eaux de lavage lors de la préparation du gluten. Les matières azotées solubles augmentant pendant la germination, il est assez naturel de leur attribuer, avec Mulder, une influence prépondérante dans la formation de la diastase. Peut-être même pourront-elles, sans transformation ultérieure, jouer le rôle d'agents de saccharification ?

J'ai modifié en ce sens mon mode opératoire, et, dans les essais qui vont suivre, je traite l'empois d'amidon, non plus par une solution de gluten, mais par l'extrait aqueux de farine.

1° 20 grammes de farine de froment furent mis à digérer avec 200 centimètres cubes de phosphate acide de potassium au 1/500°, pendant vingt-quatre heures, à une douce chaleur (40°).

Un empois de 2 grammes d'amidon dans 250 grammes d'eau fut additionné de 3 centimètres cubes de l'extrait de farine ainsi obtenu, et le tout soumis à cette même température de 35 à 45°. Le lendemain, l'empois se trouva saccharifié jusqu'à ne plus donner qu'une teinte violacée par l'eau d'iode, et valoir 151 centimètres cubes de liqueur cupropotassique.

2° A deux portions d'un empois relativement épais de 4 grammes d'amidon dans 100 grammes d'eau, j'ajoutai à la première l'extrait aqueux de 1^{er},6 de farine (1) ; à la seconde, l'extrait aqueux de 1^{er},6 de farine, et 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1/1000°. Après deux heures et demie de macération à 60-66°, il restait dans les deux essais de l'amidon décelable à l'eau d'iode. La saccharification était très notable : la solution n° 1 valait 100 centimètres cubes de liquide cupropotassique ; la solution n° 2 valait 210 centimètres cubes.

Théoriquement ces solutions auraient dû réduire environ 400 centimètres cubes de ce réactif.

Conclusion. — L'albumine végétale soluble agit comme une diastase. Son action se trouve relevée par une légère acidité du dissolvant (2).

L'extrait de farine donne, d'ailleurs, la coloration bleue par l'eau oxygénée et la teinture de gaïac (Lintner).

III. — L'orge non germée renferme un agent de saccharification

(1) Extrait aqueux obtenu par préparation de gluten.

(2) Albumine végétale : substance unique, ou plutôt collectivité des matières albuminoïdes solubles ?

(albumine soluble?) qui, par quelques heures de digestion aqueuse à 50-66°, transforme en produits solubles une grande partie de l'amidon (environ les deux tiers).

La présence d'une minime proportion d'un acide ou d'un sel acide, en dissolvant une certaine quantité de gluten, exerce une influence favorable sur la transformation. Le rendement s'en trouve augmenté de plusieurs centièmes.

L'emploi de certains acides organiques (acétique, formique, lactique) est ici plus facile que celui des acides minéraux. Avec ces derniers, on peut dépasser le but et ne constater que l'effet nuisible déjà reconnu par Bouchardat. En présence d'une quantité notable de malt, l'influence de l'acide devient moins grande, mais paraît toujours persister.

La dissolution du gluten se fait avantageusement à une température un peu inférieure à celle que l'on atteint généralement pour opérer la saccharification diastasique. Aussi, dans les essais qui vont suivre, s'est-on bien trouvé de ne pas chauffer dès l'abord à 60-66°, mais de commencer tout doucement la réaction par une température de 40 à 45°, maintenue pendant un temps plus ou moins long.

Après ces remarques, qui renferment quasi les conclusions générales à tirer de cette partie de mon travail, je n'ai plus qu'à rendre compte de mes expériences.

15 grammes de notre orge n° 1, avec 60 grammes d'eau, ont été maintenus pendant trois heures à 40-50°; ensuite pendant une heure trois quarts à 60-64°. Le moût produit ayant été étendu à 500 centimètres cubes, il en a fallu employer 10^{cc},8 pour réduire 20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique (Soxhlet). La quantité d'amidon (renfermée dans l'orge) est de 10^{gr},62. Cet amidon a été saccharifié jusqu'à valoir en tout 926 centimètres cubes de liqueur cupropotassique : 1 gramme d'amidon = 87 centimètres cubes de cette liqueur.

Le tableau suivant contient un certain nombre d'essais du même genre.

Les matières premières employées sont :

Orge n° 1, petit grain, sec, d'Esthonie. Cette orge a été récoltée humide et desséchée artificiellement. Elle renferme 70,8 0/0 d'amidon.

Orge n° 2, gros grain, de Hongrie, 63 0/0.

Orge n° 3, origine inconnue, 66,5 0/0.

Malt, 71,3 0/0 d'amidon.

Maïs, 64,5 0/0 d'amidon.

Les lettres de la septième colonne désignent :

B, bisulfite de potassium, 2 grammes au litre.

E, phosphate acide de potassium, 2 grammes au litre.

G, acide acétique, 1 gramme au litre.

W, acide métaphosphorique, 1 gramme au litre.

Orge 1.	Orge 2.	Orge 3.	Maïs.	Malt.	Eau.	Solution.	CHAUFFE		Amidon total.	Sa valeur en liqueur cupropotassique.	1 gramme amidon = liqueur cupropotassique.
							40-50°.	60-66°.			
gr	gr	gr	gr	gr	cc	cc	h	h	gr	cc	cc
15	"	"	"	"	60	"	3	1 3/4	10,62	926	87
15	"	"	"	"	35	"	2	2 1/4	10,62	897	81,5
"	15	"	"	"	60	"	1	2	9,45	752	79,5
"	"	15	"	"	60	"	2 1/2	1 1/2	9,97	694	69,5
"	"	"	"	15	45	"	1	1	10,69	1235	115,5
15	"	"	"	"	54	6 G	4	2	10,62	1010	93
15	"	"	"	"	53	6 G 1,5 W	4	2	10,62	1026	96,5
15	"	"	"	"	55	5 G	2	7	10,62	930	93
15	"	"	"	"	55	5 G	1	2	10,62	893	81
"	15	"	"	"	55	5 G	1	2	9,45	778	82,5
"	"	15	"	"	56	4 E	4	3	9,97	699	70
"	"	15	"	"	45	15 E	3	3	9,97	677	68
"	"	15	"	"	60	4 B	1 1/2	3	9,97	752	75,5
"	"	"	15	"	55	5 G	2	2 3/4	9,68	427	44
10	"	"	"	5	60	"	"	2	10,64	1099	103,5
15	"	"	"	0,75	60	"	5	2	11,15	1111	99,5
15	"	"	"	0,75	53	5 G 2 W	5	2	11,15	1149	103
14,25	"	"	"	0,75	30	5 G	2	2 1/4	10,62	1064	100
"	10	"	"	5	60	"	1/2	1 1/2	9,86	1058	107,5
"	14,25	"	"	0,75	55	5 G	2	7	9,51	1031	108,5
"	"	"	10	5	60	"	"	2	10,01	990	99
"	"	"	14,25	0,75	55	5 G	2	2 3/4	9,72	901	92,5
5	"	"	10	"	55	5 G	2	2 3/4	9,99	833	83
4,25	"	"	10	0,75	45	"	1	1 1/2	9,99	862	86
4,25	"	"	10	0,75	41	4 G	1	1 1/2	9,99	925	92,5
4,25	"	"	10	0,75	42	3 G	1	3	9,99	934	93,5
4,25	"	"	10	0,75	42	3 G	1	4 1/2	9,99	935	93,5
"	5	"	10	"	45	"	1	2 1/4	9,60	680	71
"	5	"	10	"	41	4 G	1	2 1/4	9,60	719	75
"	1,25	"	10	0,75	45	"	1	1 1/2	9,66	855	88,5
"	4,25	"	10	0,75	41	4 G	1	1 1/2	9,66	889	92
"	4,25	"	10	0,75	42	3 G	1	3	9,66	971	100,5
"	4,25	"	10	0,75	42	3 G	1	4 1/2	9,66	1031	106,5

1. La chauffe à une douce chaleur a été précédée d'un trempage de 12 heures (contact à la température ordinaire).

Remarques. — 1° La saccharification d'un mélange de maïs et d'orge, par un peu de malt et une minime proportion d'acide acétique, donne un moût très limpide, et un résidu qui se dépose rapidement. Il reste cependant de l'amidon non attaqué, formant empois à l'ébullition.

2° La coloration de nos moûts par l'eau d'iode a été en sens inverse des rendements indiqués par la liqueur cupropotassique. Dans nos essais où le gramme d'amidon se trouvait valoir au moins 95 centimètres cubes de cette liqueur de titrage, l'iode ne produisait plus la teinte bleue. Souvent alors la coloration rouge, due à de la dextrine, était assez prononcée.

Dans le moût obtenu à l'aide de malt pur, l'iode ne produisait plus aucun changement de teinte.

3° Les rendements indiqués par la liqueur cupropotassique ont été, en une certaine mesure, confirmés par des essais de fermentation alcoolique, avec dosage de l'acide carbonique dégagé.

IV. — La saccharification de l'amidon cru par les ferments solubles ne va pas sans quelques difficultés. Pour l'orge, cette transformation s'accomplit assez bien, attendu que l'amidon renfermé dans cette graine forme empois à une température relativement basse. Il n'en est point de même pour le froment et le maïs. Aussi, quand j'ai essayé de saccharifier de la farine de froment par digestion avec de l'acide acétique très étendu, d'abord à 40°, puis, pendant une couple d'heures, à 60-66°, n'ai-je obtenu qu'un très mauvais résultat. De même ai-je trouvé qu'un mélange d'orge et de maïs se liquéfie et se saccharifie très bien dans les conditions indiquées plus haut, mais qu'une partie de l'amidon de maïs ne se trouve pas attaquée et forme encore empois à l'ébullition.

Pour mieux juger de l'action des ferments solubles de l'orge non germée, je les ai fait agir sur une proportion considérable d'*empois*, prenant celui-ci suffisamment épais pour rester dans des conditions à peu près industrielles.

Voici quelques essais faits dans cette direction.

Pendant une couple d'heures on soumet à une douce chaleur (30-45°) un mélange de 8 grammes de notre orge n° 1, 20 centimètres cubes d'eau, et 7 centimètres cubes de notre solution G (acide acétique au millième).

D'autre part, on fait un empois de 16^{gr},3 d'amidon dans 300 d'eau (1).

La température de l'empois étant descendue à 60°, on réunit le

(1) Amidon à 88 0/0 (froment).

tout, puis on chauffe le mélange pendant deux heures à la température de saccharification (55-66°).

Le pouvoir liquéfiant de l'orge n° 1 est intense. Au bout de quinze à vingt minutes le moût est assez fluide pour former rapidement son dépôt de matières insolubles.

Le degré de saccharification se mesure à la liqueur cupropotasique. Chaque gramme d'amidon se trouve ici transformé jusqu'à valoir 65 centimètres cubes de cette liqueur.

La quantité totale d'amidon employée dans cette expérience est de 20 grammes. Le moût formé renferme, en dissolution, 18 grammes de matières extractives (dosage par pesée).

Le tableau suivant rend compte d'un certain nombre d'essais du même genre.

a-f. orges n° 1 et n° 2, agissant sur un empois d'amidon de froment.

g-k. orges n° 1 et n° 2, agissant sur la fécule de pommes de terre plus ou moins réduite à l'état d'empois.

l. malt et fécule.

Notre amidon de froment est à 88 0/0 de produit vrai. La fécule renferme 80,7 0/0.

Orge.	Eau.	Solution G.	Contact.	Amidon.	Eau.		Chaleur 55-66°.	Liquéfaction au bout de :	Amidon total (vrai).	1 gramme amidon = liqueur cupropotasique.	Extrait.	
gr	cc	cc	h	gr	cc		h	m	gr	cc	gr	
N° 1. 8	20	7	2'	16,3	300	Empois	2	15	20	65	18	a
8	27	»	2'	16,3	300	—	2	rapide	20	63,5	»	b
N° 2. 8	20	7	2'	17	300	—	2	moins rap.	20	63,5	16,6	c
8	24	3	2'	17	300	—	2	—	20	63,5	16,7	d
8	27	»	2'	17	300	—	2	lente	20	61	16,44	e
8	»	»	2'	17	320	—	2	—	20	61,5	»	f
				Fécule								
N° 1. 4	20	4	5'	8,88	150	Empois	2	7'	10	87,5	»	g
4	20	4	5'	8,88	150	»	2	10'	10	98	10	h
4	20	4	5'	8,88	80	»	2	17'	10	96	»	i
N° 2. 4	20	4	5'	9,37	150	»	2	30'	10	89	9,8	k
Malt. 3,5	20	»	2'	9,29	150	»	2	instant.	10	113	10,43	l

1. Vers 40°.

2. Température ordinaire.

3. On ne forme pas un véritable empois, mais on chauffe un instant à 65°.

Remarques. — La quantité d'eau employée dans ces essais est d'environ treize fois le poids des matières traitées. Dans ces conditions, le ferment de 8 grammes d'orge, agissant sur 20 grammes d'amidon (vrai), partiellement non transformé en empois, a liquéfié de 80 à 95 0/0 de cet hydrate de carbone, et développé un pouvoir réducteur égal à 50-86 0/0 de celui que peut acquérir, par saccharification diastasique, l'amidon engagé dans un vrai malt.

La fécule de pommes de terre se transforme plus facilement que l'amidon de froment.

Quelle que soit la matière première employée, il paraît plus avantageux de préparer l'empois par un instant de chauffe à 65°, que par une ébullition plus ou moins prolongée (1). Dans ce dernier cas, il se forme presque toujours des grumeaux d'un empois très épais, ne se délayant guère dans l'eau, et ne permettant l'action de la diastase que sur leur surface. Deux heures de saccharification ne suffisent pas pour les dissoudre.

L'eau d'iode ne colore plus du tout notre moût *l* (par malt). Elle communique une teinte violette ou bleue aux produits obtenus par la transformation de l'amidon de froment. Nos produits dérivés de la fécule ne prennent par l'iode qu'une teinte violacée, ou seulement rosée (essais *h* et *i*).

Les extraits dont il est question dans notre tableau ont été desséchés au bain-marie, et dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant. Ils ont le goût du maltose, mais renferment de la dextrine, ou même de l'amidon soluble (2).

Appendice. — On a fait agir le *gluten dissous* (acide acétique très étendu) et l'*extrait aqueux* de 4 grammes de farine de froment sur un empois formé avec 11^{gr},36 d'amidon (10 gr. de produit vrai). La quantité totale d'eau était d'environ 200 centimètres cubes. Maintenant le mélange pendant deux heures à 55-66°, on en est arrivé à une liquéfaction très imparfaite et à un pouvoir réducteur de 60 centimètres cubes de liqueur cupropotassique par gramme d'amidon.

Toutes choses égales d'ailleurs, si l'on substitue à l'amidon de froment une quantité équivalente de fécule, le pouvoir réducteur

(1) A moins que d'opérer industriellement, dans des appareils *ad hoc*. — Certains amidons doivent être portés à 70-75° pour former commencement d'empois.

(2) Cette dernière partie de mon travail n'est pas sans ressemblance avec les procédés décrits par M. Bachet (Brevet français, 7 février 1878). Je n'ai eu connaissance de cette publication qu'après l'achèvement de mon étude.

monte à 65 centimètres cubes de liqueur cupropotassique par gramme d'amidon.

Le gluten seul, et surtout l'albumine végétale seule, donnent des résultats beaucoup moins favorables.

N° 29. — Transformation de l'acide oléique en acide stéarique;
par MM. P. De WILDE et A. REYCHLER.

En chauffant pendant quelques heures à 270-280° de l'acide oléique avec une *minime* quantité d'iode (1 0/0), on provoque la formation d'un mélange de produits gras, qui après refroidissement se prend en une masse solide, fusible vers 50-55°. Si l'on veut éviter des pertes en acide iodhydrique et même en acides gras, cette opération doit se faire en tubes de verre scellés à la lampe, ou en un autoclave émaillé (1).

Un traitement quasi-industriel : fusion de la masse solidifiée avec une proportion calculée de savon de suif, lavages à l'eau bouillante acidulée, fusion et dessiccation des acides bruts, distillation dans un courant de vapeur surchauffée, pressage à froid et à chaud, fournit :

1° Des eaux de lavage renfermant environ le tiers de l'iode employé (HI), et des eaux de distillation très pauvres en acide iodhydrique;

2° Du goudron de distillation insoluble dans l'alcool;

3° Des produits gras liquides, généralement assez bleus, ne se prêtant plus à la solidification par l'iode, et ne saturant au titrage acidimétrique que 50 à 60 0/0 de la quantité de soude normale calculée pour acide oléique pur;

4° Un maximum de 70 0/0 d'acide concret, blanc, à point de fusion très élevé. Après une cristallisation dans l'alcool, ce produit présente la composition chimique, le point de fusion et tous les caractères de l'acide stéarique.

L'iode, engagé surtout dans le résidu goudronneux, étant d'une récupération trop difficile, nous avons cherché si le brome ne pourrait nous rendre le même service que son congénère trop coûteux. Le résultat a dépassé notre attente : le brome opère la transformation de l'acide oléique presque aussi bien que l'iode. Le chlore même manifeste nettement son action.

(1) Le produit de la réaction est généralement de couleur assez foncée. L'addition d'un peu de colophane au mélange d'acide oléique et d'iode a pour effet d'éclaircir cette teinte.

Voici quelques résultats, expériences de laboratoire en tubes fermés. Chauffant pendant quatre heures à 275° des mélanges renfermant :

- 1° Acide oléique, 1 0/0 de brome ;
- 2° Acide oléique, 1 0/0 de brome, 5 0/0 de colophane ;
- 3° Acide oléique, 1,3 0/0 de chlore ;
- 4° Acide oléique, 1,3 0/0 de chlore, 5 0/0 de colophane ;

on a obtenu des produits solides, pas trop noircis, bien cristallins, fusibles respectivement à 51°,5 ; 51°,5 ; 31°,5 ; 30°,5.

Addition d'iode à certaines molécules d'acide gras non saturé, décomposition de ces produits iodés avec dégagement d'acide iodhydrique, hydrogénation par ce dernier de nouvelles molécules oléiques et régénération de l'iode : telle paraît être l'explication théorique la plus simple des faits observés. Il y a ici déperdition d'hydrogène par quelques molécules, et saturation d'un nombre de molécules beaucoup plus considérable, grâce à l'intervention d'une petite quantité d'iode sans cesse régénérée. L'addition de colophane facilement attaquant par l'iode et le brome, favorise la réaction.

Cette interprétation est très admissible pour le cas de l'iode. On sait, en effet, que l'acide iodhydrique peut transformer l'acide oléique en acide stéarique, par addition moléculaire suivie de substitution inverse. En serait-il de même pour l'acide bromhydrique ?

La solution du problème industriel a été essayé avec le concours habile de M. Édouard De Roubaix, ingénieur et directeur technique de la stéarinerie de MM. De Roubaix, Oudenkoven et C^{ie}, à Anvers. Nous lui adressons ici tous nos remerciements.

Le rendement en acide concret réduit à 70 0/0, la faible différence qui existe actuellement entre les prix du beurre de palme et de l'acide oléique, sont des conditions économiques excluant notre procédé de la pratique industrielle.

N° 30. — Transformation par l'iode de l'acide érucique en acide bénique; par M. A. REYCHLER.

Reimer et Will admettent l'existence dans l'huile de colza de trois acides gras : les acides érucique et rapique en quantités à peu près égales, et une très faible proportion d'acide bénique (1).

Ce mélange d'acides a été trouvé fusible vers 20°. Chauffé en tubes fermés, avec 1 0/0 d'iode, pendant quatre heures à 270°, il se transforme en un produit très brun, qui ne fond plus qu'à 52°.

(1) REIMER et WILL, *Berichte der D. ch. G.*, t. 19, p. 3320, et 20, p. 2385.

Un acide érucique plus ou moins pur, obtenu d'après la méthode de Haussknecht (1), a été soumis au même traitement pendant trois heures avec 1 et demi 0/0 d'iode. Le produit de la réaction, purifié par cristallisation dans l'alcool, distillation dans un courant de vapeur surchauffée et recristallisation dans l'alcool, a donné un acide gras très blanc, très sec au toucher, fusible à 68°, et présentant la composition suivante :

C 0/0.....	78.45	78.65
H 0/0.....	13.10	13.27

Ces chiffres s'accordent assez bien avec la formule $C^{25}H^{50}O^2$. Il est plus probable que nous ayons eu entre les mains un mélange d'acide bénique et de produits hydrocarbonés.

De l'acide érucique pur, fondant à 34°, s'extraît facilement des acides de l'huile de colza par cristallisation dans l'alcool à 0° (2). Chauffé avec 1 0/0 d'iode, pendant quatre heures à 270°, cet acide pur se colore très faiblement et atteint le point de fusion 59°. Saponifié par la potasse alcoolique, acidifié à nouveau et lavé à l'eau bouillante, le mélange abandonne une partie de l'iode qui a servi à la préparation.

Une cinquantaine de grammes de produit brut, dissous à chaud dans 7 volumes d'alcool, ont fourni :

Premiers cristaux, fusibles à 65°	30 ^{gr}
Seconds cristaux, fusibles à 51°.....	5
Résidu d'évaporation, fusible à 29°.....	13

Par recristallisation, même dans beaucoup d'alcool, on ne réussit guère à élever le point de fusion au delà de 69 à 70°. L'emploi de l'éther comme dissolvant conduit rapidement à une épuration suffisante du produit principal. Après une cristallisation dans l'éther, on a trouvé :

Point de fusion	74°
Composition, C 0/0.....	77.95
— H 0/0.....	13.40

Après deux cristallisations :

Point de fusion.....	77°
Composition, C 0/0.....	77.54
— H 0/0	13.30

(1) Insolubilité de l'érucate plombique dans l'éther froid (*Annalen*, t. 143, p. 41).

(2) REIMER et WILL.

L'acide bénique exige C = 77,65 et H = 13 0/0.

Il est, comme j'ai pu le constater, très peu soluble dans l'alcool froid, assez peu même dans l'éther froid. Il cristallise en lamelles brillantes.

M. Losseau, pharmacien, spécialisant la chimie à l'Université de Bruxelles, a exécuté une partie de ce travail avec beaucoup de zèle et de savoir-faire.

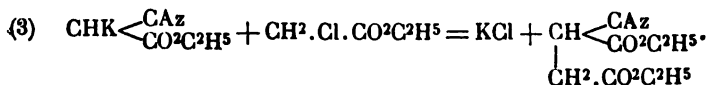
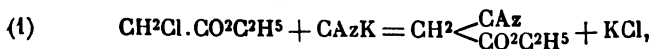
N° 34. — Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Éthers cyanosucciniques et cyanotricarballyliques ; par MM. A. HALLER et L. BARTHE.

L'un de nous, dans une série de communications (1), a démontré que l'éther cyanacétique, traité par l'alcoolate de sodium, échange de l'hydrogène contre le métal alcalin, et que le dérivé ainsi obtenu se prête facilement aux synthèses.

Dans une note sommaire parue dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences (2), nous avons montré que l'éther monochloracétique, par son action sur l'éther cyanacétique sodé, fournissait de l'éther cyanosuccinique d'abord, et, en second lieu, l'éther cyanotricarballylique. Nous avons cru devoir insister davantage sur les modes de préparations de ces corps ainsi que sur leurs propriétés qui offrent quelque intérêt.

M. Orłowski (3) paraît avoir déjà obtenu l'éther cyanosuccinique en traitant par du cyanure de potassium l'éther monobromosuccinique; cet auteur se borne à mentionner la préparation de ce corps et sa transformation en acide éthényltricarbonique quand on le traite par la potasse; il ne donne d'ailleurs aucune de ses propriétés.

MM. Nicolaus Zelinski et Athanasius Bitschichin (4) viennent de le trouver parmi les produits de traitement de l'éther monochloracétique sur le cyanure de potassium. La réaction qui lui donne naissance est la même que la nôtre :



(1) *Comptes rendus*, t. **104**, p. 1625; t. **105**, p. 169; t. **106**, p. 1083.

(2) *Ibid.*, t. 106, p. 1418.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 28, p. 348; *Beilstein Handbuch*, t. 4, p. 592.

(4) *Ber. deut. Chem. Ges.*, t. 21, p. 3400.

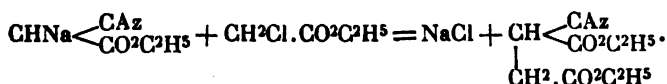
Par l'action de l'éther monochloracétique sur le cyanure de potassium, il se produit du chlorure de potassium et de l'éther cyanacétique (équation 1); cet éther, par suite de son caractère faiblement acide, décompose une molécule de cyanure de potassium pour donner de l'éther cyanacétique potassé (équation 2); enfin l'éther monochloracétique restant, en réagissant sur l'éther cyanacétique potassé, donne naissance à l'éther cyanosuccinique (équation 3).

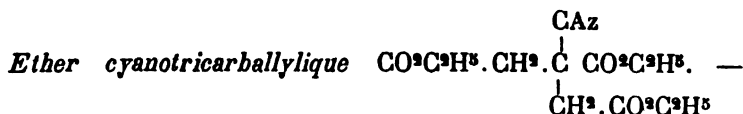
Quant à nous, pour obtenir l'éther cyanosuccinique, nous sommes partis directement de l'éther cyanacétique sodé. Voici comment nous avons opéré :

100 grammes d'alcool absolu, contenant en dissolution 4^{gr},6 de sodium, ont été mélangés avec 22 grammes d'éther cyanacétique rectifié et sec, préalablement étendu de 20 grammes d'alcool absolu. Sans se préoccuper du précipité qui se forme, on introduit dans le mélange 24^{gr},5 d'éther monochloracétique pur, et on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et au bain-marie. On arrête l'opération quand une portion du liquide étendu d'eau ne présente plus aucune réaction alcaline; il faut environ deux heures. Après refroidissement, on filtre pour séparer le chlorure de sodium et on chasse l'alcool par distillation. Le résidu est lavé avec de l'eau, puis agité avec de l'éther. Après épuisement, la solution éthérée, desséchée sur du chlorure de calcium, est distillée au bain-marie pour chasser l'éther, et enfin dans le vide. Cette distillation fournit d'abord de l'alcool, de l'éther monochloracétique et de l'éther cyanacétique non entré en réaction, puis un liquide qui passe de 157-167° (H=0^m,014). A partir de cette température, le produit qui reste dans le ballon commence à jaunir, et ne distille plus guère que vers 185° jusqu'à 200-215° en fournissant une huile épaisse qui souvent se concrète partiellement dans le réfrigérant. Enfin, il reste un résidu noirâtre dans le rectificateur. Nous reviendrons plus loin sur ce produit solide.

La partie distillant de 157-167° a été soumise à une nouvelle rectification dans le vide; la majeure partie passe de 157-160° sous une pression de 14 millimètres.

Ce corps constitue l'éther cyanosuccinique qui prend naissance en vertu de l'équation suivante :





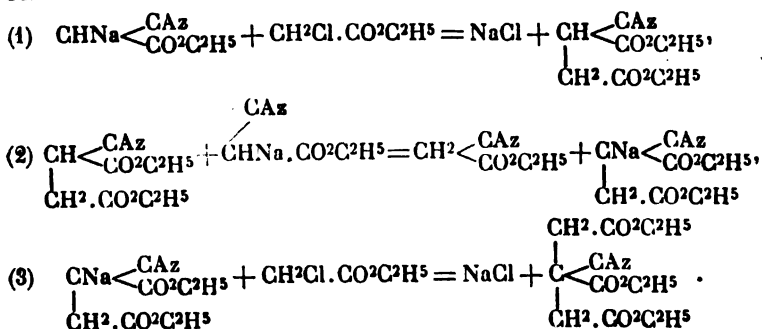
Dans la préparation de l'éther cyanosuccinique nous avons observé que vers 200-215° surtout, sous une pression de 14 millimètres, il passe un liquide visqueux qui se prend quelquefois en masse dans le récipient. On peut, du reste, faciliter cette solidification en soumettant le produit à une température de quelques degrés au-dessous de 0°. La masse cristalline obtenue est déposée sur des plaques de porcelaine dégourdie pour la débarrasser d'un produit huileux qui la souille, puis finalement dissoute dans de l'alcool. Cette solution soumise à l'évaporation spontanée laisse déposer, après un certain temps, de magnifiques cristaux blancs, durs, fondant à 40-41°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau et les alcalis.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont donné les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzO}^2$.
	I.	II.	
C 0/0.....	54.46	54.61	54.74
H 0/0.....	6.61	6.80	6.67
Az 0/0.....	4.76	4.80	4.91

Cette formule répond à celle d'un éther cyanotricarballylique. On peut, en effet, expliquer de cette façon la formation de ce corps ; une partie de l'éther monochloracétique produit avec de l'éther cyanacétique sodé de l'éther cyanosuccinique, lequel, en réagissant sur l'éther sodé restant, donne de l'éther cyanosuccinique sodé ; ce dernier subit à son tour l'action de l'éther monochloracétique pour former de l'éther cyanotricarballylique.

Les équations suivantes rendent compte de ces réactions successives :

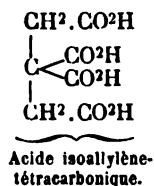
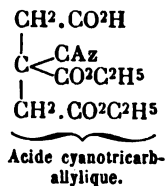


Afin de bien montrer que les phénomènes se passent comme l'indique la théorie, nous avons fait directement la synthèse de l'éther cyanotricarballylique.

A 10 grammes d'éther cyanosuccinique pur, nous avons ajouté 17,15 de sodium dissous dans 30 grammes d'alcool absolu et avons chauffé ce mélange au bain-marie dans un appareil à reflux avec 7 grammes d'éther monochloracétique, jusqu'à ce que le liquide fût neutre au tournesol; le produit de la réaction, soumis au même traitement que plus haut, nous a donné un liquide qui distille vers 200-215°, sous une pression de 10 à 15 millimètres en fournissant une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse dans le récipient. Ce produit, purifié par cristallisation dans l'alcool, a le même aspect, le même point de fusion (40-41°) et la même composition que l'éther composé décrit plus haut. Voici, d'ailleurs, les résultats donnés par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{10}AzO^6$.
C 0/0.....	54.56	54.74
H 0/0.....	6.97	6.67
Az 0/0.....	4.90	4.91

Cette synthèse met hors de doute la nature et la constitution de cet éther, qui est bien celui d'un acide cyanotricarballylique. Cet acide peut lui-même être considéré comme le mononitrile de l'acide isoallylène-tétracarbonique :



L'éther de ce dernier acide a été obtenu par M. Bischoff (1) en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'éther monochloracétique.

N° 32. — Synthèses opérées à l'aide de l'éther cyanosuccinique; par M. L. BARTHE.

Dans la précédente note, M. Haller et moi nous avons décrit la préparation de l'éther cyanosuccinique $CH \begin{array}{l} \swarrow CAz \\ \searrow CO^2C^2H^5 \end{array} \begin{array}{l} CH^2 \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$, que nous avons

(1) *Liebig's Annalen*, t. 214, p. 61.

obtenu en faisant réagir l'éther monochloracétique sur l'éther cyanacétique sodé. Nous avons montré que, dans cette préparation, il se produisait en même temps une réaction secondaire ; une partie de l'éther monochloracétique donnait avec l'éther cyanosuc-

CH³.CO²C²H⁵
 niquesodé de l'éther cyanotricarballylique $\text{CH} \begin{matrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, beau corps
 CH³.CO²C²H⁵

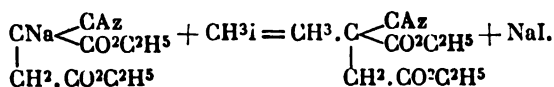
cristallisé, que nous avons d'ailleurs reproduit synthétiquement en traitant l'éther cyanosuccinique sodé par de l'éther monochloracétique.

J'ai continué l'étude des dérivés de l'éther cyanosuccinique dont l'hydrogène du groupe CH est facilement remplaçable par les métaux alcalins ou par les radicaux des iodures alcooliques.

Éther méthylcyanosuccinique CH³.C $\begin{matrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ — A 20 gram-

mes d'éther cyanosuccinique, on ajoute 2^{rr},30 de Na dissous dans 30 grammes d'alcool méthylique. L'éther cyanosuccinique sodé ainsi produit est chauffé au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 15 grammes environ d'iodure de méthyle. Au bout de dix heures à peu près, le mélange, neutre au tournesol, a été évaporé pour chasser l'alcool méthylique. Au résidu, on a ajouté de l'eau, puis de l'éther qui a été abandonné sur du chlorure de calcium. La solution, débarrassée de l'éther, a été distillée dans le vide ; il passe d'abord des produits colorés dus à la décomposition de l'iodure de méthyle non entré en réaction. A 183-186° (température corrigée) sous 35^{mm} de pression, il distille un liquide huileux, incolore. Puis il reste un résidu brunâtre dans le rectificateur.

Cette huile constitue l'éther méthylcyanosuccinique qui se forme en vertu de l'équation suivante :



Le dosage d'azote a donné le chiffre suivant :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ AzO ⁴ .
Az 0/0.....	6.12	6.57

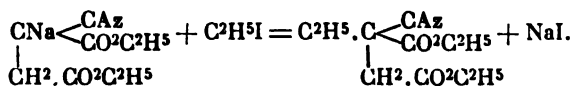
L'éther méthylcyanosuccinique est le mononitrile correspondant à l'éther méthyléthényltricarbone de M. Bischoff (1).

(1) *Liebig's Annalen*, t. 244, p. 53.

Éther éthylcyanosuccinique $\text{C}^2\text{H}^5\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ — A 20 grammes

d'éther cyanosuccinique sodé, obtenu comme précédemment (à l'exception que Na a été dissous dans l'alcool absolu), on ajoute directement 20 grammes environ d'iodure d'éthyle. Le mélange a été chauffé pendant douze heures au bain-marie et au réfrigérant ascepdant jusqu'à réaction neutre au tournesol. On a chassé l'alcool et le résidu a été additionné d'eau, puis d'éther. Cette solution étherée, privée d'eau, a été distillée dans le vide; jusqu'à 165°, il passe des vapeurs colorées, rougeâtres, dues à la décomposition de l'iodure d'éthyle non entré en réaction. Enfin, de 170-180°, il passe une huile incolore, très épaisse, qui est de l'éther éthylcyanosuccinique.

L'équation suivante rend compte de cette réaction :



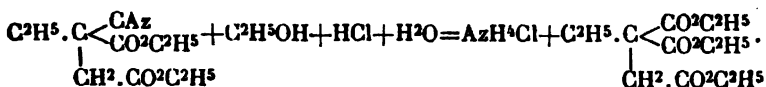
L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé. pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AzO}^4$.
C 0/0.....	57.64	58.15
H 0/0.....	7.74	7.48
Az 0/0.....	6.13	6.17

Éther éthyléthényltricarbonique $\text{C}^2\text{H}^5.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ — La

fonction nitrile de l'éther éthylcyanosuccinique a été saponifiée. A 10 grammes d'éther éthylcyanosuccinique, on a ajouté 40 grammes d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique. Le mélange a été abandonné pendant un mois et demi environ; il s'est formé un précipité de chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcool et l'acide chlorhydrique en excès ont été chassés au bain-marie. Le résidu, traité par l'eau, a abandonné une huile légèrement colorée qui a été reprise par l'éther. La liqueur, lavée avec une solution de carbonate de sodium, a été abandonnée sur du chlorure de calcium et distillée dans le vide, après qu'on se fût débarrassé de l'éther. A 187° (température corrigée) sous une pression de 50 millimètres, il passe un liquide huileux, incolore, qui continue à distiller jusqu'à près de 200°. On a ainsi obtenu 4 grammes environ d'une huile incolore, ne contenant plus d'azote, qui constitue l'éther

éthyléthényltricarbonique. Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :



En effet, l'analyse a donné les nombres suivants :

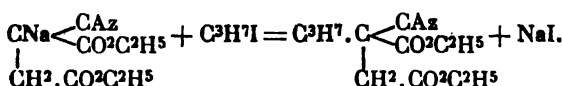
	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$.
C 0/0.....	57.08	56.93
H 0/0.....	8.65	8.03

Éther propylcyanosuccinique $\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CAz} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$. — A 20 gram-

mes d'éther cyanosuccinique sodé, on a ajouté 15 à 16 grammes d'iodure de propyle normal, préalablement rectifié. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant 16 à 20 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La liqueur, devenue neutre au tournesol, a été évaporée au bain-marie, traitée par l'eau, puis par l'éther que l'on a mis à dessécher sur du chlorure de calcium. La solution, privée d'éther, a été distillée dans le vide. Jusqu'à 175° environ, il distille des vapeurs rougeâtres, provenant de la décomposition de l'iodure de propyle en excès. A 204–206° (température corrigée), sous une pression de 45^{mm}, il passe un liquide huileux, très épais, de couleur ambrée. Il reste un résidu noirâtre dans le rectificateur. Cette huile, à peu près incolore, constitue l'éther propylcyanosuccinique qui a fourni à l'analyse le résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzO}^4$.
Az 0/0.....	5.64	5.81

Il se forme en vertu de l'équation suivante :



L'éther propylcyanosuccinique est le mononitrile de l'éther propyléthényltricarbonique de M. Waltz (1).

Je ferai bientôt connaître d'autres composés nouveaux, mais de même structure, obtenus à l'aide de chlorures acides aromatiques.

(Travail fait au laboratoire de M. Haller, professeur à la Faculté des sciences de Nancy.)

(1) *Liebig's Annalen*, t. 214, p. 58.

N° 33. — Sur quelques dérivés de l'acétylcyanacétate d'éthyle; par M. Alf. HELD.

L'acétylcyanacétate d'éthyle a été obtenu par MM. Haller et Alf. Held par trois procédés différents :

1° Par l'action du chlorure de cyanogène sur une solution alcoolique d'éther acétylsodacétique (1);

2° Par l'action du cyanure de potassium sur l'éther acétylacétique monochloré (2);

3° Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther cyanacétique sodé (3).

Ces différents modes de production, joints à l'étude de ses produits de décomposition sous l'influence de la potasse alcoolique et de l'acide chlorhydrique sous pression, nous avaient conduits à lui attribuer la formule de constitution suivante :



Ce corps jouit de propriétés très acides; il se dissout facilement dans les liqueurs alcalines, dans l'ammoniaque et donne des combinaisons nettement cristallisées, répondant à la formule



Bien plus, il décompose les carbonates de calcium, de baryum, de plomb, en présence de l'eau ou de l'alcool, pour donner naissance à des composés métalliques souvent fort bien cristallisés. Chauffé avec de la potasse alcoolique ou avec de l'acide chlorhydrique concentré à 140°, il donne comme produits de décomposition : de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'alcool et de l'acide acétique.

J'ai étudié un certain nombre de dérivés de ce corps, dérivés obtenus par substitution de radicaux simples ou composés au dernier atome d'hydrogène CH^3 de l'éther acétylacétique, dont l'un est déjà remplacé par le cyanogène, qui communique à ce composé des propriétés acides si remarquables.

1° *Action du brome sur l'éther acétylcyanacétique.* — En faisant agir, molécule à molécule, le brome sur cet éther en dissolution dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, on constate d'abord une élévation progressive de température et un dégagement abondant d'acide bromhydrique. Le liquide, après addition

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 235.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 888; 1887.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 243; 1888.

de tout le brome, est lavé à l'eau ou mieux avec une solution de carbonate de sodium qui s'empare de l'acide bromhydrique resté en dissolution, et d'une quantité notable d'éther acétylcyanacétique non attaqué. En employant les proportions indiquées plus haut, on observe que la moitié environ de l'éther cyané a échappé à l'action du brome. Cette dissolution alcaline, additionnée d'acide sulfurique dilué, laisse déposer l'éther non attaqué.

La solution chloroformique, décantée de la solution alcaline, est lavée à l'eau, desséchée sur le chlorure de calcium et évaporée. Le résidu de cette évaporation constitue un liquide visqueux jaune rouge, se décomposant par distillation même dans le vide, et lentement à la température ordinaire, en dégageant du bromure de cyanogène.

Le dosage du brome dans ce composé m'a donné $\text{Br} = 50,04$ et $50,36$ 0/0, alors que la formule $\text{C}^7\text{H}^8\text{BrAzO}^3$ exige $34,14$.

Ces résultats se rapprochent beaucoup plus du produit dibromé de substitution, qui serait représenté par la formule



et qui exige $\text{Br} = 51,11$ 0/0.

La formation de ce produit dibromé était d'ailleurs à prévoir, d'après l'observation que nous avons faite que la moitié environ de l'éther cyané mis en œuvre n'avait pas subi l'action du brome et avait été enlevée à la solution chloroformique par agitation avec une solution alcaline.

Ce qu'il importe de remarquer, c'est que la substitution du brome a porté certainement sur le dernier atome d'hydrogène du groupe CH^3 primitif : les deux atomes d'hydrogène de ce groupe sont donc remplacés, l'un par le radical CAz , l'autre par le brome.

La conséquence de ce fait, facile à prévoir d'ailleurs, est l'insolubilité complète du produit cyanobromé, non seulement dans les carbonates alcalins, mais même dans les alcalis caustiques.

Nous retrouverons ce caractère dans tous les composés où l'hydrogène restant du groupe CH^3 aura été remplacé par un radical quelconque.

2^e Action du chlore gazeux sur l'éther acétylcyanacétique. —

En faisant passer un courant de chlore sec dans une solution d'éther cyané dans le chloroforme ou la benzine, on constate une absorption énergique de ce gaz et un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. La saturation à peu près achevée, on purifie le produit comme précédemment par lavages au carbonate de sodium, à l'eau, et on termine par une distillation dans le vide.

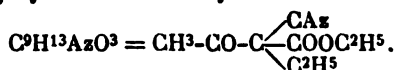
Le produit chloré de substitution bout entre 90 et 105° sous une pression de 20 à 25 millimètres.

C'est un liquide incolore, d'une odeur extrêmement irritante, insoluble dans les alcalis.

Il se décompose spontanément, au bout de quelques jours, en dégageant du chlorure de cyanogène, en se colorant, abandonnant finalement une masse résineuse, brune, très odorante.

Les analyses lui attribuent la composition $C^7H^7Cl^1AzO^3$, analogue à celle du dérivé bromé.

3° *Éthylacétylcyanacétate d'éthyle*



Geuther (1), puis Wislicenus (2) obtinrent les dérivés de l'éther acétylacétique, dans lesquels un ou deux atomes du groupe CH^3 étaient remplacés par des radicaux alcooliques ou acides en faisant agir les iodures alcooliques ou les chlorures acides sur l'éther acétylacétique mono ou disodé.

Ils obtinrent ainsi une série de dérivés répondant à la formule générale $CH^3-CO-CXY-COOC^2H^5$.

J'ai essayé d'obtenir des dérivés analogues en faisant agir des iodures alcooliques ou des chlorures acides sur l'éther acétylcyanacétique sodé, mais sans aucun résultat. J'y suis arrivé en intervertissant l'ordre des opérations et en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éther éthylacétylacétique sodé en solution dans l'alcool absolu. L'éther éthylacétylacétique était lui-même obtenu en faisant agir l'iode d'éthyle sur l'éther acétylacétique sodé.

Après saturation par le chlorure de cyanogène, on traite le produit par l'eau, qui provoque la séparation de deux couches liquides : celle qui surnage est constituée en majeure partie par de l'éther éthylacétylcyanacétique, le liquide aqueux inférieur retenant en dissolution, à l'état de combinaison sodique, l'éther éthylacétylacétique non transformé.

Après décantation et lavage à l'eau, la couche supérieure est rectifiée par distillation dans le vide. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 103-105° sous une pression de 25 millimètres, d'une odeur éthérée agréable, de densité 0,976 à + 20°, incristallisable, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et les solutions alcalines.

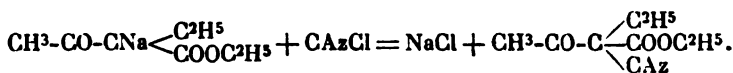
(1) GEUTHER, *Jahresbericht*, p. 323; 1863.

(2) WISLICENUS, *D. ch. G.*, p. 685; 1874.

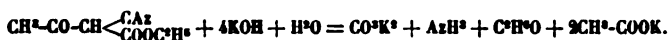
L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^5AzO^2$.
C 0/0.....	59.08	59.01
H 0/0.....	7.53	7.10
Az 0/0.....	7.60	7.65

Sa production peut être représentée par la formule



On a vu plus haut que l'acétylcyanacétate d'éthyle, décomposé par la potasse alcoolique, donnait de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'alcool et de l'acide acétique, d'après l'équation :



Si la constitution attribuée par nous à ce composé est exacte, l'éther éthylacétylcyanacétique doit se décomposer dans le même sens, en donnant les mêmes produits de décomposition, sauf qu'une molécule d'acide acétique sera remplacée par une molécule d'acide butyrique.

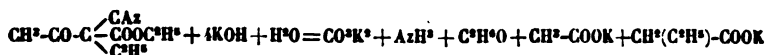
C'est ce que j'ai constaté : après ébullition avec une solution alcoolique de potasse jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, le liquide refroidi a été sursaturé par l'acide sulfurique étendu, puis épuisé par l'éther. Les solutions éthérées réunies ont été distillées, puis rectifiées au thermomètre à partir de 100°.

Entre 100 et 110°, il a distillé un peu d'acide acétique, puis la température s'est élevée rapidement jusqu'à 158°, température à laquelle j'ai recueilli 1 gramme à 1^{re},50 d'un liquide incolore, très acide, d'une odeur franche d'acide butyrique. Pour le caractériser, je l'ai transformé en sel de sodium, puis en sel d'argent qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, m'a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^7AzO^2$.
Az 0/0.....	55.21	55.38

Ainsi se trouvaient vérifiées les prévisions théoriques d'après lesquelles j'assignais à l'éther éthylacétylcyanacétique la formule de constitution ci-dessus.

La décomposition par la potasse peut se représenter par l'équation :



4° Méthylacétylcyanacétate d'éthyle



Ce composé a été obtenu de la même manière que le précédent. J'ai éprouvé le même insuccès en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'éther acétylcyanacétique sodé ; mais je l'ai obtenu sans difficulté en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éther méthylacétylacétique.

C'est un liquide incolore, de densité 0,996 à + 20°, bouillant à 90-92° sous une pression de 20 millimètres, d'une odeur éthérée agréable, insoluble dans les alcalis.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{AzO}^3$.
C 0/0.....	56.75	56.80
H 0/0.....	7.10	6.50
Az 0/0.....	8.28	8.28

Décomposé par la potasse, j'ai obtenu comme plus haut de l'acide acétique, et, au lieu d'acide butyrique, j'ai recueilli vers 140° un peu d'acide propionique qui, transformé en sel d'argent, m'a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{AgO}^2$.
Ag 0/0.....	59.58	59.66

M. Ceresole (1) était arrivé à isoler de leurs éthers éthyliques les acides acétylacétique, mono- et diméthyl- et benzylacétylacétiques, en faisant agir sur un éther, pendant un temps plus ou moins long, une solution étendue (2,5 0/0) de potasse en quantité suffisante pour les dissoudre ; puis, après quelques jours de contact à froid, il traitait par l'acide sulfurique, épuisait par l'éther, et le résidu de l'évaporation de celui-ci était neutralisé par du carbonate de baryum en présence d'un peu d'eau. Il obtenait ainsi une solution d'alcoylacétylacétate de baryum qui, par évaporation dans le vide, cristallisait et se décomposait toutefois partiellement en donnant un dépôt de carbonate de baryum.

J'ai tenté, en suivant le procédé de Ceresole, d'isoler l'acide acétylcyanacétique et ses dérivés éthylé et méthylé de substitution.

L'éther acétylcyanacétate d'éthyle se combinant, molécule à

(1) CERESOLE, *D. ch. G.*, p. 1871 ; 1882.

molécule, avec la potasse pour donner un dérivé métallique bien défini, et agissant ainsi lui-même à la façon d'un acide, je l'ai traité directement par une, deux, puis trois molécules de potasse en solution à 2,5 0/0.

La solution de l'éther était instantanée ; mais, quelle que fût la proportion de potasse, je n'ai jamais obtenu, après sursaturation par l'acide sulfurique, même après plusieurs mois de contact, que de l'éther acétylcyanacétique inaltéré.

Les éthers éthyl- et méthylacétylcyanacétiques, insolubles, eux, dans la potasse, étaient agités avec une solution aqueuse de cette dernière, tous les jours pendant plusieurs mois. Si la saponification s'était produite, la dissolution se serait faite peu à peu. Ici encore, malgré un contact très prolongé et des agitations répétées, il ne s'est produit aucun changement.

D'autre part, l'emploi de solutions alcalines plus concentrées, ou l'emploi d'eau de baryte à froid, n'ont donné aucun résultat non plus, et sitôt que la température s'élevait, il y avait décomposition complète et dégagement d'ammoniaque.

Il semble donc que l'introduction du groupe CAz dans les molécules $\text{CH}_3\text{-CO-CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^n\text{H}^{2n+1} \\ \text{COOC}^n\text{H}^n \end{smallmatrix}$ imprime à ces éthers une résistance plus grande vis-à-vis des alcalis.

N° 24. — Note sur les polysulfures de potassium ;
par MM. W. SPRING et J. DEMARTEAU.

On a proposé plusieurs formules pour représenter la constitution des polysulfures alcalins. Les plus intéressantes sont certainement celles de M. Drechsel (1), qui considère ces corps comme des sulfites, ou des sulfates, dans lesquels l'oxygène serait complètement remplacé par du soufre. De cette façon, les atomes de soufre ne rempliraient pas tous le même rôle chimique dans une molécule de polysulfure.

Cependant, d'après les expériences de Boettger (2) et de Geuther (3), ces corps se comporteraient plutôt comme une dissolution de soufre dans du monosulfure de potassium ; c'est-à-dire qu'il n'existerait, en somme, au point de vue chimique, qu'une seule véritable combinaison du soufre et du potassium K_2S .

Nous avons fait quelques expériences en vue de nous assurer de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 16, p. 238, 1871.

(2) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 223, p. 342.

(3) *Ibid.*, t. 226, p. 232.

l'exactitude de l'une ou de l'autre opinion ; nous demandons la permission d'en faire connaître, en résumé, le résultat.

I. *Solubilité du soufre dans une solution de monosulfure de potassium.* — Nous avons vérifié, en premier lieu, si la solubilité du soufre dans le monosulfure de potassium varie, avec la température et le degré de dilution, d'une manière plus ou moins continue, ou si l'on peut saisir, dans ces variations, la trace de degrés successifs comme on en observe dans la tension de dissociation des sels cristallisés avec plusieurs molécules d'eau. On se rappelle que l'on a conclu de l'existence de ces degrés de tension, à des corps chimiquement définis ; par exemple, pour les phosphates de sodium, on a reconnu de cette façon $\text{Na}^2\text{HPO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{HPO}^4 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, parce que, pour le dernier corps, la tension de la vapeur d'eau reste sensiblement la même tant que le sel n'est pas passé entièrement à l'état de $\text{Na}^2\text{HPO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons préparé trois solutions de monosulfure de potassium dans l'eau, contenant respectivement 21^{sr},608, 10^{sr},804 et 5^{sr},401 de K^2S par 100 centimètres cubes ; la dilution variant, par conséquent, suivant une progression géométrique. Ces solutions ont reçu un excès de fleur de soufre lavée, puis elles ont été exposées, dans des flacons hermétiquement fermés, aux températures constantes de 12°, 60° et 99° pendant environ six heures. Après ce temps, c'est-à-dire quand les liquides étaient saturés de soufre, on filtrait à chaud sur du coton de verre, et l'on déterminait le rapport pondéral du soufre au potassium dans chaque essai.

Voici le tableau des résultats :

TEMPÉRATURES.	SOLUTIONS		
	à 21.608 %.	à 10.804 %.	à 5.401 %.
12°	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$
60°	$\text{K}^2\text{S}^{4.76}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.75}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.77}$
99°	$\text{K}^2\text{S}^{4.90}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.88}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.83}$

On le voit, la dilution n'a pas d'influence sensible sur la quantité proportionnelle de soufre dissous par le monosulfure ; ensuite, la température n'agit activement qu'après la formation de la solution $\text{K}^2\text{S}^{4.48}$, ou, en nombres ronds, $\text{K}^2\text{S}^4 + \text{K}^2\text{S}^2$. La sulfuration de de K^2S paraît donc s'achever par continuité, les solutions ayant

une composition variant avec la température. La dissolution du soufre est régulière; elle s'exprime par l'équation :

$$S_t = S_0(1 + 0,000956t + 0,0000193t^2),$$

où S_t représente la quantité de soufre dissous à la température t et S_0 la quantité de soufre dissoute (ou combinée) au potassium à 0°.

II. — Il est bien connu que l'iode donne des polysulfures par sa réaction avec les monosulfures. On admet que l'iode enlève un élément métallique à 2 molécules, et que les résidus sulfurés s'unissent ensuite. Si cette manière de voir était exacte, on devrait formuler les sulfures paires de potassium ainsi :



ces formules supposent l'égalité de fonctions chimiques des atomes de soufre des polysulfures.

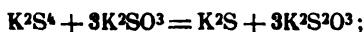
Or, si l'on mélange des solutions de K^2S avec des solutions d'iode (dans KI) en proportions voulues pour arriver finalement à K^2S^2 , K^2S^3 , ..., K^2S^8 , on observe, dans chaque cas, la mise en liberté d'une abondante quantité de soufre. Celui-ci se dissout ensuite complètement si le polysulfure possible n'est pas à un degré plus élevé que K^2S^4 , sinon, le soufre se dépose et cristallise, à la longue, dans la variété octaédrique. Il résulte de cette réaction que l'iode ne fait pas la *synthèse* des polysulfures; ceux-ci se produisent par voie de dissolution, ils devraient être écrits $K^2S.S^2$ si l'on concluait de cette seule réaction.

III. — Les sulfites alcalins dissolvant facilement le soufre libre pour passer à l'état d'hyposulfites, nous avons traité tous les polysulfures de potassium en solution par une solution équivalente de sulfite de potassium, dans des conditions diverses de température et de concentration, afin de vérifier si la désulfuration aurait lieu par degrés successifs ou d'une manière continue.

Nous avons obtenu, chaque fois, de l'hyposulfite de potassium et du monosulfure de potassium, sans pouvoir observer de différence dans la force avec laquelle les atomes de soufre sont unis à K^2S ; par exemple la réaction :

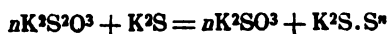


paraît se faire avec la même facilité que



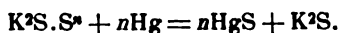
nous n'avons pas remarqué de différence de vitesse sensible dans les conditions de nos expériences.

La formule $K^2S.S^2$ semble donc justifiée ici. On s'est assuré que la réaction



n'a pas lieu.

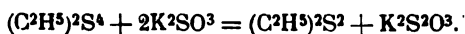
IV. — Si l'on agite les polysulfures de potassium, en solution, avec du mercure, ils passent tous aussi à l'état de *monosulfure*, suivant :



V. — Les solutions de polysulfures subissent la dialyse, à travers le papier parcheminé, sans éprouver la moindre décomposition. Ils se comportent donc, cette fois, comme des combinaisons réelles. Ce fait mérite d'être noté, parce que le soufre admet un état colloïdal, et que l'on pouvait s'attendre à un résultat analogue à celui qui se produit quand on soumet à la dialyse un oxychlorure de fer soluble.

VI. — On a fait réagir, enfin, du bromure et de l'iodure d'éthyle avec les divers polysulfures de potassium. Cette fois on n'a pas observé une différence dans l'aptitude réactionnelle des divers atomes de soufre. Il s'est formé du *bisulfure d'éthyle* qui a dissous plus ou moins de soufre devenu libre pendant la réaction, mais il ne s'est pas produit de monosulfure organique. Les polysulfures de potassium se comportent donc autrement vis-à-vis des corps organiques; ils paraissent alors être une solution de soufre dans du bisulfure de potassium $K^2S^2.S^2$.

Afin de comparer les polysulfures organiques aux polysulfures alcalins, nous avons préparé le tétrasulfure d'éthyle par l'action du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur le mercaptan C^2H^5SH , et nous l'avons traité par le sulfite de potassium. La réaction a eu lieu conformément à l'équation suivante :



Conclusions. — Il résulte des faits précédents que les polysulfures K^2S^4 et K^2S^5 ne peuvent en aucune façon être considérés comme des thiosulfites $K^2S.S.S^2$ ou des thiosulfates $K^2S.S.S^3$; la composition de ces corps n'est même définie qu'à des températures données. Deux atomes de soufre forment seuls, avec le potassium, des corps pouvant faire la double décomposition; mais à mesure que la quantité de soufre augmente, on obtient des corps qui se rapprochent de plus en plus, tant par leurs caractères physiques, que par leurs propriétés chimiques, des dissolutions proprement dites. C'est dans cette circonstance que l'on doit cher-

cher, uniquement, pensons-nous, la raison de l'aptitude réactionnelle différente de leurs atomes de soufre.

N° 35. — Sur l'oxydabilité et le décapage de l'étain;
par M. Léo VIGNON.

J'ai montré, dans une précédente communication (1), que l'étain cristallisé déposé, par l'action du zinc, des solutions chimiquement neutres des chlorures stanneux ou stanniques, est très oxydable. Après quelques jours d'exposition à l'air, cet étain renferme une proportion de protoxyde anhydre égale au quart ou au tiers de son poids. Il présente en outre une particularité curieuse : chauffé au contact de l'air, il ne peut être fondu, et se combine à l'oxygène avec incandescence, en brûlant à la manière de l'amalou.

En continuant l'étude de cet étain partiellement oxydé, j'ai découvert plusieurs faits qui permettent d'expliquer les phénomènes que j'ai signalés, et fournissent en même temps les éléments de la théorie des opérations industrielles connues sous le nom d'*étamage* et de *soudure à l'étain*.

Tout d'abord, l'oxydation de l'étain cristallisé tient à son état de division, et son infusibilité doit être attribuée à la présence d'une certaine quantité de protoxyde d'étain, réparti à sa surface. Si l'on prépare, en effet, de l'étain en poudre en agitant vivement dans une boîte en bois de l'étain pur, fondu, et en séparant, après le refroidissement, la grenaille par le tamis, on constate que cet étain se comporte comme l'étain cristallisé ayant subi déjà une oxydation partielle ; quand on le chauffe à l'air, il brûle sans se fondre ; il renferme alors une proportion notable de protoxyde d'étain.

L'étain partiellement oxydé, qu'il provienne de l'étain cristallisé ou de l'étain en poudre, peut néanmoins perdre son infusibilité. On en obtient facilement la fusion, en le chauffant avec un certain nombre de substances dont la pratique a consacré l'emploi pour l'*étamage* et la *soudure à l'étain* ; telles sont le chlorure de zinc, le chlorhydrate d'ammoniaque et la résine commune, le borax, la soude et la potasse caustique ; beaucoup d'autres corps, sans doute, produisent le même résultat.

J'ai étudié l'action du chlorure de zinc, du sel ammoniac et de la résine, sur l'étain partiellement oxydé.

Les solutions aqueuses de chlorure de zinc n'exercent aucune action sur l'étain oxydé ; mais, si l'on chauffe vers 250° un mélange de cet étain avec un peu de chlorure de zinc solide, on obtient un

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 51, p. 5.

culot brillant d'étain métallique et une scorie brune. Cette scorie se dissout dans l'eau, en abandonnant un précipité blanc. La solution aqueuse, filtrée au bout d'une heure, ne renferme pas d'étain. Le précipité blanc, repris par l'eau distillée, acidulée d'acide chlorhydrique, se dissout en fournissant une liqueur renfermant de l'étain à l'état de chlorure stanneux. Le chlorure de zinc fondu a donc simplement dissous le protoxyde d'étain : il a lavé, pour ainsi dire, la surface de l'étain, et rendu possible la fusion du métal et la formation d'un culot.

Le sel ammoniac, chauffé avec l'étain infusible, fournit un culot métallique brillant; on observe, en même temps, un dégagement d'ammoniacque et de vapeur d'eau et la formation de chlorure stanneux, suivant l'équation :



En chauffant à l'air un mélange d'étain oxydé et de résine commune, on obtient un culot brillant d'étain métallique, dans la résine fondue. Si l'on dissout, après le refroidissement, la résine en excès dans la benzine et que l'on filtre la solution, on trouve sur le filtre, indépendamment du culot d'étain, un précipité formé de cristaux brillants à éclat métallique, uniquement constitué par de l'étain pur. La résine fondue réduit donc à chaud le protoxyde d'étain à l'état d'étain métallique.

Mais, parmi ces différentes actions, celle du chlorure de zinc se montre la plus nette. On peut, au moyen de ce réactif, laver en quelque sorte un culot d'étain de manière à l'obtenir exempt d'oxyde. Il suffit d'immerger rapidement ce culot dans trois bains successifs de chlorure de zinc préalablement fondu. Au troisième traitement, le chlorure de zinc demeure parfaitement limpide, sans changer de couleur, et ne renferme plus une trace de protoxyde d'étain.

Deux petits culots d'étain, du poids de 5 grammes environ, complètement débarrassés d'oxyde par le chlorure de zinc fondu, ont été exposés pendant un mois, l'un à l'action de l'air sec, l'autre à l'action de l'air humide, à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, on les a traités séparément par le chlorure de zinc fondu. Les deux masses ont été reprises par l'eau, après refroidissement. Les solutions filtrées ont abandonné des précipités blancs floconneux, qui ont été dissous dans l'eau chlorhydrique. Dans chacune des deux solutions, on a trouvé de l'étain en quantités très appréciables et sensiblement égales. Il s'est donc formé, dans ces conditions, de l'oxyde d'étain.

Si nous rapprochons ces faits de ceux que nous avons précédemment annoncés, nous pouvons dire que l'étain s'oxyde notablement, à la température ordinaire, dans l'air sec et dans l'air humide. Cette conclusion concorde avec les données comparatives que l'on possède sur les chaleurs de formation des oxydes métalliques.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 36. — Sur quelques réactions des chlorures ammoniés de mercure; par M. G. ANDRÉ.

Je vais montrer par un certain nombre d'expériences que la précipitation faite à froid seulement du bichlorure de mercure par l'ammoniaque conduit à des corps dont le premier terme est le chlorure de mercurammonium ou chloramidure de Kane et de Millon $\text{AzH}^2.\text{HgCl}$, et le dernier, le chlorure d'oxydimercurammonium de Millon $\text{AzH}^2(\text{Hg}.\text{O}.\text{Hg})\text{Cl}$; un grand nombre de composés intermédiaires, mélanges de ces deux chlorures, peuvent exister suivant les conditions de la précipitation.

L'altérabilité du chloramidure par l'eau a été observée il y a longtemps par Mitscherlich d'abord, puis par Kane; Millon a fait à ce sujet des remarques fort intéressantes, mais, cette action de l'eau qu'il a indiquée mais non définie s'observe plus aisément quand on fait usage de solutions étendues et titrées. Celles que j'ai employées sont, pour le bichlorure du $\frac{1}{8}$ de molécule, soit $33^{\text{gr}},8 = 1$ litre et pour l'ammoniaque de $4^{\text{gr}},25 = 1$ litre.

Il existe en effet deux actions antagonistes, celle de l'eau d'une part, qui tend à produire le chlorure de d'oxydimercurammonium



et celle inverse du sel ammoniac qui tend à reconstituer le chloramidure. Suivant que l'un ou l'autre de ces réactifs est en excès, c'est la première ou la seconde action qui a lieu, plus ou moins totalement. L'expérience prouve de plus que l'ammoniaque étendue agit comme l'eau seule, mais plus activement, ainsi que je le ferai voir.

I. — On sait que le chloramidure se prépare, d'après Millon, en versant du bichlorure de mercure dans un grand excès d'ammoniaque suffisamment concentrée, lavant le précipité avec peu d'eau, séchant dans du papier et finalement à l'étuve à 110° . Dans ce cas, l'eau par un contact peu prolongé n'a pas agi sur le précipité blanc d'une façon décomposante et l'on obtient le corps $\text{AzH}^2.\text{HgCl}$ très pur. Mais emploie-t-on des solutions étendues et précipite-t-on, par exemple, 200 centimètres cubes de la solution de sublimé par

200 centimètres cubes de la solution ammoniacale suivant l'équation



on ne trouve pas alors au précipité la formule exacte écrite dans cette équation; en effet le dosage du mercure indique un excès de 1 et quelquefois 2 0/0 sur le nombre théorique. Ainsi, un précipité préparé dans les conditions ci-dessus, filtré au bout d'une heure, lavé avec un peu d'eau et séché à 110°, renfermait $\text{Hg} = 80.59$, $\text{Az} = 4.75$; un autre, au bout de 12 jours, $\text{Hg} = 81.53$, $\text{Az} = 4.44$, la théorie pour $\text{AzH}^2.\text{HgCl}$ exigeant $\text{Hg} = 79.52$, $\text{Az} = 5.57$. Le premier de ces corps, pour 1 molécule de chloramidure, renferme donc sensiblement 1/9 et le second 1/4 de molécule du chlorure $\text{AzH}^3 (\text{Hg.O.Hg}) \text{Cl}$. Cette décomposition du chloramidure se produit rapidement lorsque, dans la préparation de Millon, on lave à l'excès le précipité; celui-ci jaunit légèrement et, si, après l'avoir séché à 110° à l'étuve, on le chauffe dans un petit tube, on voit qu'il dégage de l'eau. Celle-ci ne peut provenir du chloramidure qui n'est pas oxygéné; le chlorure d'oxydimercurammonium au contraire qui se trouve alors dans le précipité donne de l'eau pendant sa décomposition totale. Cette eau fait partie intégrante de la molécule et n'y préexiste pas.

II. — Au lieu d'employer volumes égaux de chaque solution comme dans l'expérience précédente, mettons un excès d'ammoniaque, par exemple dans le rapport suivant $\text{HgCl}^2 + 6\text{AzH}^3$, filtrons au bout de plusieurs heures, lavons avec un peu d'eau et séchons à 110°. L'analyse dans ce cas nous montre une proportion croissante de chlorure d'oxydimercurammonium; elle cadre assez bien avec la formule à molécules égales :



Continuons l'addition d'ammoniaque et ajoutons-la dans le rapport $\text{HgCl}^2 + 10 \text{AzH}^3$. Alors le chloramidure a disparu et seul le chlorure d'oxydimercurammonium a pris naissance.

III. — Un excès de sublimé n'a pas d'influence sur la nature du précipité. Que l'on verse, par exemple, 3 volumes de HgCl^2 dans 2 volumes d'ammoniaque, le précipité, filtré au bout de plusieurs heures, renfermera sensiblement, pour une molécule de chloramidure, 1/4 de molécule de chlorure d'oxydimercurammonium. Mais si, après avoir décanté le liquide dans l'opération précédente, on ajoute 4 volumes AzH^3 qu'on agite et qu'on filtre après 24 heures, le précipité sera bien différent et répondra à la formule



IV. — Comparons maintenant les actions de l'ammoniaque étendue et de l'eau seule. Voici deux expériences effectuées, la première en présence d'ammoniaque étendue, la seconde en présence d'eau seule et qui montrent bien les changements successifs qu'éprouve le chloramidine. On verse 1 volume de HgCl^2 dans 1 volume d'ammoniaque, après 24 heures on décante et on ajoute 8AzH^3 , puis, au bout d'un jour encore, on répète l'opération une seconde fois.

Le précipité primitif, pour une molécule de chloramidine, ne renfermait pas plus d'un quart de molécule de chlorure d'oxydimercurammonium. Le précipité final, au contraire, ne contient plus que ce dernier corps exclusivement, ainsi que le montre l'analyse. Dans cette expérience, comme dans celle que je viens de décrire, l'ammoniaque étendue n'agit pas autrement que l'eau seule, elle agit plus rapidement, mais sa présence n'est pas indispensable. Ainsi, comme je le disais en commençant, un lavage exagéré dans la préparation du chloramidine conduit à des corps de plus en plus riches d'oxydimercurammonium (1). Au reste, voici un essai effectué dans les mêmes conditions que le précédent, mais avec des additions successives d'eau seule. La première précipitation à volumes égaux ($200^{\text{cc}}\text{HgCl}^2$ versé dans $200^{\text{cc}}\text{AzH}^3$) étant faite, on ajoute, après décantation au bout d'un jour, 4 volumes d'eau (800^{cc}), puis on répète deux fois cette opération à quarante-huit heures d'intervalle : le précipité répond sensiblement à la formule



V. — Je viens d'établir que l'eau n'agit d'une façon décomposante sur le chloramidine que lorsque la solution ammoniacale est très diluée. Voici cinq expériences qui montrent qu'à mesure que la concentration en ammoniaque augmente la décomposition va de moins en moins loin, c'est-à-dire que le précipité renferme un mélange de deux chlorures d'autant plus riche en chloramidine que la solution ammoniacale est plus concentrée. Ces cinq expériences ont été effectuées en présence de 800 centimètres cubes de liquide, on a filtré et précipité avec la même quantité d'eau au bout de vingt-quatre heures et on a séché à 110° .

1° $\text{HgCl}^2 + 20\text{AzH}^3$ et $\text{HgCl}^2 + 40\text{AzH}^3$; ces deux expériences ont donné à l'analyse seulement du chlorure d'oxydimercurammonium (2).

(1) KANZ, *Poggend. Ann.*, t. 42, p. 368.

(2) Voici les nombres obtenus : $\text{Hg} = 86.16, 86.08, 88.12, 86.13, 86.15$; $\text{Cl} = 7.34, 7.47$; $\text{Az} = 3.26, 3.31, 3.26$; la théorie pour $\text{AzH}^2(\text{Hg.O.Hg})\text{Cl}$ exige : $\text{Hg} = 85.57$; $\text{Cl} = 7.59$; $\text{Az} = 2.99$.

3° $\text{HgCl}^2 + 80\text{AzH}^3$ et $\text{HgCl}^2 + 160\text{AzH}^3$; ces deux expériences conduisent à une formule qui est voisine de



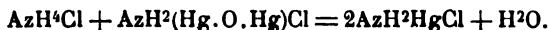
et dans laquelle le chloramidure reparait (1).

5° $\text{HgCl}^2 + 240\text{AzH}^3$; nous trouvons ici dans le précipité une proportion plus forte encore de chloramidure, soit



Toutes ces expériences confirment ce que j'ai avancé en commençant sur la décomposition progressive du chloramidure.

VI. — Mais à côté de cette action destructive de l'eau, il en existe une autre, contraire, contrebalançant parfois l'effet de la première : c'est l'action du chlorhydrate d'ammoniaque. Pour s'en rendre compte, il suffit de renverser les termes de l'équation précédemment écrite :



Voici quelques faits à l'appui. Versons 1 volume de HgCl^2 dans 5 volumes de AzH^3 , soit $\text{HgCl}^2 + 10\text{AzH}^3$: nous savons que le précipité ainsi formé ne renferme guère que du chlorure d'oxydimercurammonium ; après vingt-quatre heures le liquide est décanté, sur le précipité on verse 4 volumes AzH^4Cl (1/4 molécule = 1 litre), on agite de temps en temps, et, après deux jours, on filtre et on lave avec un peu d'eau ; la transformation écrite dans la précédente équation a eu lieu intégralement, et nous obtenons ainsi le chloramidure presque pur : ($\text{Hg} = 79.98-79.85, \text{Cl} = 13.71, \text{Az} = 5.32$; théorie : $\text{Hg} = 79.52, \text{Cl} = 14.12, \text{Az} = 5.57$). De même, si nous employons les solutions dans le rapport $\text{HgCl}^2 + 2\text{AzH}^3$ et qu'au bout de vingt-quatre heures nous ajoutons, après décantation, 2 volumes de AzH^4Cl , nous obtenons le chloramidure seul. Or, nous avons vu en commençant que les solutions de sublimé et d'ammoniaque employées dans le rapport précédent donnaient un précipité contenant une dose variable, faible sans doute, de chlorure d'oxydimercurammonium.

Mais si, sans décanter le liquide ammoniacal, on ajoute du sel ammoniac, l'effet de ce dernier corps est en quelque sorte neutralisé. A une solution contenant $\text{HgCl}^2 + 10\text{AzH}^3$ ajoutons après

(1) $\text{Hg} = 83.95, 83.97, 83.90$; $\text{Cl} = 10.19$; $\text{Az} = 3.94$; la théorie exige : $\text{Hg} = 83.44$; $\text{Cl} = 9.87$, $\text{Az} = 2.89$.

(2) $\text{Hg} = 82.73$; $\text{Cl} = 11.28$; $\text{Az} = 4.20$; la théorie exige : $\text{Hg} = 82.43$; $\text{Cl} = 10.97$; $\text{Az} = 4.32$.

plusieurs heures et sans décantier, 5 volumes soit $10\text{AzH}^4\text{Cl}$, agitions et laissons en contact pendant un jour : le précipité ne contiendra uniquement que le chlorure d'oxydimercurammonium tel qu'il existait primitivement avant l'addition de sel ammoniac (trouvé : $\text{Hg} = 85.67, \text{Cl} = 7.57, \text{Az} = 2.84$). Celui-ci est resté sans effet. Il se passe quelque chose d'analogue lorsque, plus haut, nous avons produit la réaction



il ne devrait pas se faire trace de chlorure d'oxydimercurammonium à cause de la présence du sel ammoniac. Cependant, les solutions étant très étendues, l'eau agit de préférence en décomposant partiellement le chloramidure, malgré la présence du sel ammoniac.

Je crois que les faits que j'ai relatés montrent bien le caractère de ces réactions antagonistes qui se passent à froid, soit que l'ammoniaque étendue ou l'eau, soit que le sel ammoniac interviennent en excès.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Nouveaux procédés de fabrication de l'aluminium et du sodium. — Depuis la découverte de l'aluminium, on cherche à obtenir ce métal à bon marché. On a proposé, dans ce but, beaucoup de procédés; les deux méthodes suivantes le fournissent à un prix relativement faible.

PROCÉDÉ NETTO (*Journal of the Society of chemical industry*, t. 7, p. 568). Ce procédé, adopté par l'Alliance Aluminium Company, a été essayé à Essen, et les résultats obtenus ont été très encourageants. Cette compagnie offre l'aluminium à 66 francs le kilogramme. Le sodium préparé par ce procédé revient à environ 2 fr. 50 le kilogramme. Dans ce procédé, on emploie encore le sodium comme réducteur; le prix de l'aluminium dépend donc du prix de revient de ce métal.

Netto le prépare de la façon suivante :

On fond de la soude caustique pure et on y ajoute du coke pul-

TROISIÈME SÉR., T. I, 1889. — SOC. CHIM.

vérisé; on introduit alors 50 kilogrammes de ce mélange dans de longues cornues plates chauffées dans un fourneau. Le carbone réduit une partie de la soude, le sodium distille et on le recueille dans les condenseurs spéciaux.

Pour préparer l'aluminium, on mélange de la cryolithe pulvérisée avec du sel marin et on fond le mélange dans un four à réverbère. Lorsque la masse est liquide, on la coule dans une capsule en fer et on y introduit des morceaux de sodium qu'on maintient dans le fond. Le sodium se volatilise, traverse la masse et déplace une partie de l'aluminium de la cryolithe fondue. On sépare les crasses qui surnagent et on verse la masse dans un creuset en fer. Après refroidissement, on trouve au fond un lingot d'aluminium.

PROCÉDÉ CASTNER. — Ce procédé est exploité par l'Aluminium Company, qui vient d'établir une usine à Oldburg, près de Birmingham. Castner prépare le sodium au moyen de la soude caustique et d'un carbure de fer (*Journal of the Society of chemical industry*, t. 6, p. 175). Ce procédé est applicable à la préparation du potassium; l'équation suivante rend compte de la réaction :



Au lieu d'employer le composé défini de fer et de carbone exprimé par la formule ci-dessus, on prépare un mélange de la façon suivante : on ajoute du fer en poudre fine, en proportion déterminée, à une quantité donnée de brai fondu. Le mélange est refroidi, broyé et chauffé dans de grands creusets de façon à donner un coke métallique formé de carbone et de fer. Ce coke métallique est finement broyé. Le fer employé pour cette opération provient de la réduction de l'oxyde de fer par un mélange d'oxyde de carbone d'hydrogène (gaz des générateurs Siemens) à environ 500°.

Pour préparer le sodium, on mélange ce carbure de fer avec de la soude caustique. La réduction se fait à une température relativement basse, à 800°; dans l'ancien procédé, il fallait atteindre la température de 1,500° environ. On obtient 1 kilogramme de sodium pour 6 kilogrammes de soude caustique et 5 kilogrammes de fer carburé. Le prix de revient du sodium par ce procédé est de 2 francs environ le kilogramme. Par l'ancien procédé, il revenait à 15 francs le kilogramme (*The Chemical News*, t. 58, p. 64).

La fabrication de l'aluminium comprend, comme dans le procédé classique, quatre opérations :

1° La fabrication du sodium par le brevet Castner, décrit plus haut;

- 2° La production du chlore nécessaire par le procédé Weldon ;
- 3° La préparation du chlorure d'aluminium et de sodium ;
- 4° La réduction de ce chlorure par le sodium.

Pour préparer le chlorure double d'aluminium et de sodium, on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine, de sel marin et de charbon, placé dans de grandes cornues chauffées à une haute température. Le chlorure formé distille et on le recueille dans des condenseurs spéciaux. L'usine d'Oldburg est installée pour fabriquer journellement 3,000 kilogrammes environ de chlorure double contenant 12 0/0 d'aluminium. La dernière opération, l'extraction de l'aluminium, se fait dans des fours qui reçoivent chacun 40 kilogrammes de chlorure double, 12^{kg},5 de sodium et 15 kilogrammes de cryolithe, qui agit comme fondant. On chauffe le produit pendant deux heures à 1,000° environ. On obtient ainsi 4 kilogrammes d'aluminium qui ne renferme que 2 0/0 d'impuretés. La compagnie espère pouvoir préparer, par jour, 750 kilogrammes de sodium, et produire ainsi 250 kilogrammes d'aluminium. Jusqu'ici on estimait à 25 kilogrammes la production totale de l'aluminium par jour.

Le prix de l'aluminium, qui était de 100 à 110 francs le kilogramme, est tombé, par le procédé Castner, à environ 35 francs.

A. et P. B.

Sur l'outremer par voie humide ; M. KNAPP (*Mémoires scientifiques*, 32^e année, p. 1209). — L'auteur a déjà montré que si l'on délaye dans l'eau ou mieux dans une solution de foie de soufre la *mère d'outremer* (obtenue par calcination d'un mélange de kaolin, de soufre et de carbonate sodique), on obtient un *outremer par voie humide*, qui, s'il ne peut être comparé comme matière colorante à l'outremer ordinaire, permet de déterminer le rôle encore inconnu que jouent dans ce produit les divers constituants.

Le kaolin peut être remplacé par d'autres substances très diverses : la silice, l'alumine, le phosphate de chaux, chauffés avec du soufre et du carbonate de soude, fournissent, lorsqu'on lave le produit avec une solution de foie de soufre, une coloration variant du bleu au vert. Ces corps jouent donc seulement le rôle de support pour la matière colorante ; au contraire, la présence du foie de soufre est indispensable.

Lorsque l'on dissout dans l'eau le foie de soufre, il reste en suspension un précipité noir qui se dépose lentement, et que l'on

peut séparer du sulfure de fer qu'il contient toujours, en enlevant celui-ci par le cyanure de potassium.

Le précipité noir restant est constitué uniquement par du soufre; c'est le soufre noir de Magnus, et l'auteur admet que c'est à lui seul que l'outremer doit sa coloration. Toutes les fois que le soufre noir se trouve en solution comme dans le cyanure de potassium, le chlorure de sodium ou l'acide borique fondus, il apparaît avec une couleur bleue. De même, quand à l'état solide il est en particules suffisamment fines, il présente cette même couleur bleu foncé, qui, sous une épaisseur plus considérable, paraît noire.

En résumé, lorsque l'on fond ensemble le soufre et le carbonate de soude, il se fait d'abord du sulfure de sodium et du soufre noir qui s'y dissout; et c'est ce soufre noir qui, se fixant sur une substance incolore, la transforme en bleu d'outremer.

Cette théorie explique aussi pourquoi l'outremer n'a pu être obtenu en remplaçant le carbonate de soude par celui de potasse: le soufre noir étant insoluble dans le sulfure de potassium fondu est chassé à la surface où il forme d'abord un enduit noir et se brûle ensuite au contact de l'air.

O. S. P.

Primuline et matières colorantes qui en dérivent produites directement sur la fibre; A. GREEN (*Journal of the Society of chemical industry*, t. 7, p. 180). — M. A. Green signala en 1887 une nouvelle classe de couleurs applicables sur coton. Jusqu'à présent, la matière colorante jaune appelée primuline est le seul représentant de cette série qui ait été introduit dans le commerce. C'est une poudre jaune, très soluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une solution jaune avec fluorescence bleuâtre. Elle teint directement le coton non mordancé en bain neutre ou alcalin. La couleur obtenue est jaune primevère (d'où son nom de primuline). On augmente l'affinité de la couleur pour la fibre en ajoutant au bain certains sels, tels que le sulfate de sodium, le nitrate de sodium et principalement le sel marin. Ce jaune résiste bien à l'action du savon et des alcalis; les acides le font virer au jaune d'or. Les agents réducteurs sont sans action sur lui, mais il est attaqué par les agents oxydants, tels que l'acide chromique et le chlore. L'acide chromique fait virer à l'olive, l'hypochlorite de sodium le convertit à l'ébullition en jaune orangé.

En formant le dérivé diazoïque de la primuline et combinant ce composé avec des solutions de phénols ou d'amines, on produit des couleurs azoïques. Ces réactions peuvent être facilement

faites sur la fibre ; les couleurs ainsi obtenues ont été appelées pour cette raison *Ingrain colours*. On peut produire de cette façon une grande quantité de teintes remarquables par leur grande résistance à l'action du savon, des acides, etc. Cette résistance, beaucoup plus grande que celle des couleurs d'aniline, n'a d'égal que celle de l'alizarine et de ses congénères.

Pour les obtenir, on emploie la méthode suivante :

Le coton est teint d'abord en primuline, dans un bain bouillant, contenant du sel marin et 5 0/0 de la matière colorante ; on maintient le bain à ce degré de concentration, en ajoutant 2 à 3 0/0 de couleur après chaque opération. On lave le coton et on le passe dans un bain de nitrite de sodium, contenant 250 grammes de nitrite de sodium pour 45 à 90 litres d'eau froide, et rendu faiblement acide par addition d'acide sulfurique.

Le composé diazoïque se forme immédiatement et la couleur vire à l'orangé. Après lavage à l'eau froide, on développe sur le coton ainsi préparé la teinte voulue. Cette opération doit se faire tout de suite, car tous les composés diazoïques de la primuline sont instables et se décomposent rapidement, surtout si on les expose à la lumière.

Si l'on veut obtenir, par exemple, le rouge, le coton diazoté est passé, après lavage, dans un bain contenant 4^{lit},5 du développeur rouge pour 100 à 200 litres d'eau. La couleur rouge apparaît de suite ; l'opération est terminée en deux ou trois minutes. On opère indifféremment à froid ou à chaud. Toutes les autres teintes sont produites exactement par le même procédé, avec cette seule différence qu'on emploie d'autres développeurs. L'intensité de la teinte dépend seulement de celle du pied de primuline. On peut obtenir ainsi le marron, le brun, le jaune, l'orange, le pourpre, le noir et même des teintes intermédiaires.

Les phénols et amines employés comme développeurs se vendent en solution, ce sont : la phénylènediamine, la toluylènediamine, l' α et le β -naphтол et leurs acides sulfoconjugués.

La primuline s'applique également sur laine et sur soie en bain neutre ou acide, mais il est préférable d'opérer en bain rendu faiblement acide par l'acide acétique. En bain neutre ou alcalin, il faut ajouter du sel. Les développeurs agissent comme pour le coton, mais leur action est plus lente. Les couleurs ainsi obtenues sur laine et soie résistent au savon, à la lumière, aux acides, aux alcalis, etc.

Jusqu'à présent, on sait peu de chose sur la constitution de la primuline : elle renferme certainement un groupe sulfonique ; ce

n'est pas un composé azoïque, car elle n'est pas réduite par les agents réducteurs ; elle doit contenir des groupes amidés libres, car elle est facilement diazotée. On a observé, en outre, que, par la distillation avec de la chaux, on obtenait un corps ayant les propriétés de la thio-p.-toluidine (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 370, p. 318).

Les essais suivants permettent de reconnaître sur la fibre la primuline ou le rouge qui en dérive (A. KERTÉSZ, *Chem. Zeit.*, t. 13, p. 923).

	BOUILLIE avec une solution chlorhydrique de sel d'étain, à 30-35° B.	TRAITÉ par l'acide sulfurique concentré.	TRAITÉ par la soude caustique, à 20° B. environ.
Primuline.....	La fibre devient jaune orangé; si l'on ajoute de l'éther, il reste incolore.	La fibre vire au jaune brunâtre.	La fibre ne change pas; la solution est à peine colorée.
Rouge.....	A l'ébullition, la fibre vire à l'orangé, la solution est jaune pâle; si l'on ajoute de l'éther, il se colore en jaune pâle.	La fibre vire au violet bleu.	La fibre devient d'une couleur vineuse, la solution est incolore.

A. et P. B.

Dosage de la paraffine et des huiles minérales dans les graisses et les cires; F.-M. KORN (*Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1888, p. 458, 460).— Le corps gras saponifié est séché, puis épuisé par le chloroforme dans un appareil de Soxhlet. On emploie ce dissolvant, qui ne dissout pas de savon, de préférence à l'éther de pétrole qui en enlève toujours plus ou moins. La solution dans le chloroforme est évaporée et le poids du résidu indique la quantité d'huile minérale.

Si l'on a affaire à une cire, la solution dans le chloroforme peut contenir en outre les alcools élevés qui existent dans les cires. Pour les séparer, on traite le résidu par l'anhydride acétique qui les transforme en acétates solubles dans l'excès d'anhydride acétique. On filtre dans un entonnoir chauffé, afin de les séparer de la paraffine non attaquée; on lave d'abord avec de l'anhydride acétique et ensuite avec de l'eau chaude; tant que le filtre reste humide, il ne passe pas de paraffine. Après lavage, le filtre est

séché, puis on enlève la paraffine par le chloroforme ou l'éther de pétrole; on évapore la solution, on sèche et on prend le poids du résidu.

On peut remplacer l'anhydride acétique par l'acide acétique cristallisable, mais dans ce cas il faut maintenir la solution à l'ébullition, car les acétates des alcools élevés se déposent facilement de leur solution dans ce dissolvant.

Cette méthode est encore applicable quand la cire a été en même temps additionnée de résine.

A. et P. B.

Dosage de la glycérine dans les glycérines brutes; R. BENEDIKT et CANTOR (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 371, p. 91). — Ce procédé d'analyse des glycérines est basé sur la formation de la triacétine lorsqu'on chauffe la glycérine avec de l'anhydride acétique. Voici comment il convient d'opérer :

On chauffe 1 gramme à 1^{er},5 de la glycérine brute à analyser avec 7 à 8 grammes d'anhydride acétique et 3 grammes environ d'acétate de sodium fondu pendant une à une heure et demie au réfrigérant à reflux. Au bout de ce temps, on laisse refroidir, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et on chauffe de nouveau à l'appareil à reflux, car la triacétine est entraînée par la vapeur d'eau.

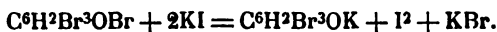
Lorsque l'huile qui se trouvait au fond du vase est complètement dissoute, on filtre afin de séparer le liquide d'un précipité blanc floconneux formé en grande partie par les impuretés que contenait la glycérine. Le liquide refroidi est ensuite neutralisé exactement, en présence de phtaléine du phénol, par une liqueur étendue de soude (à environ 20 grammes par litre). Il faut avoir soin de ne pas ajouter un excès de soude, car la triacétine est facilement saponifiée.

On ajoute alors 25 centimètres cubes d'une lessive de soude à environ 10 0/0. Le mélange est chauffé pendant quinze minutes et on titre l'excès d'alcali avec de l'acide chlorhydrique normal. On détermine d'autre part la teneur des 25 centimètres cubes de soude employés. La différence entre les deux titres fournit la quantité d'alcali employé pour saponifier la triacétine, d'où on peut déduire la quantité de glycérine que renferme l'échantillon. A. et P.-B.

Recherche et dosage de l'acide salicylique dans les bières. — Pour rechercher l'acide salicylique (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 370, p. 431) dans la bière, on prend 25 centimètres cubes de l'échantillon à analyser qu'on acidule par quelques gouttes d'acide sulfurique et on agite avec 40 centimètres

cubes d'éther. On décante et on évapore l'éther dans une capsule de porcelaine. Le résidu, traité par 2 à 3 gouttes d'une solution très étendue de chlorure de fer, prend, même lorsque la quantité d'acide salicylique est très faible, une coloration violet brun; si la quantité d'acide salicylique est plus forte, on obtient une coloration violette intense. Ce procédé permet de déceler la présence de 0^{re},004 d'acide salicylique par litre; or, la quantité employée pour conserver la bière est toujours supérieure à ce nombre.

Pour le dosage de l'acide, on ne peut pas peser directement le résidu de l'évaporation de l'éther, on risquerait de trouver des nombres trop forts; il en serait de même si l'on dosait l'acide salicylique ainsi séparé par une liqueur alcaline titrée. La méthode colorimétrique est de même insuffisante pour doser avec quelque certitude l'acide salicylique dans la bière. La méthode proposée par Élion (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 7, p. 211) repose sur le principe suivant : quand on ajoute un excès d'une solution aqueuse de brome à une solution aqueuse d'acide salicylique, il se forme, suivant M. Benedikt (*Wiener Akad. Ber.*, t. 79, p. 871), le tribromophénate de brome $C^6H^2Br^3OBr$, qui, selon M. Werner (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 43, p. 372), se convertit, en présence d'iodure de potassium, en tribromophénate de potassium d'après l'équation :



Pour doser l'acide salicylique, voici, d'après M. Élion, comment il convient d'opérer : on ajoute à la bière un peu d'acide sulfurique et on agite quatre fois avec le double de son volume d'éther. Après le deuxième épuisement, tout l'acide salicylique est déjà passé dans l'éther. Pour l'isoler, on agite l'éther avec une solution aqueuse étendue d'alcali caustique. Cette liqueur alcaline est évaporée à petit volume au bain-marie, on l'acidule faiblement par l'acide sulfurique et on la traite alors par une solution aqueuse de brome employée en excès. On ajoute de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, puis une solution de sulfite de sodium pour enlever l'iode mis en liberté. Le mélange est alors distillé dans la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de tribromophénol. Le liquide distillé, d'où la plus grande partie du tribromophénol s'est déposée sous forme de flocons blancs, est agité avec de l'éther, qui dissout tout le produit resté en solution. La solution éthérée est évaporée, dans une capsule tarée, au bain-marie à une douce chaleur. Le résidu, séché sur de l'acide sulfurique, est pesé. Voici quelques résultats obtenus par l'auteur, qui indiquent le

degré d'approximation que l'on peut atteindre par son procédé.

	Acide salicylique ajouté.	Tribromophénol trouvé.	Acide salicylique trouvé.	Acide salicylique par hectolière.	
				Ajouté.	Trouvé.
I.....	50 ^{mgr}	113,6 ^{mgr}	47,4 ^{mgr}	10 ^{gr}	9,5 ^{gr}
II.....	100	231,3	96,5	20	19,3
III.....	200	451,2	188,2	40	37,6
IV.....	200	454,6	189,6	40	37,9

A. et P. B.

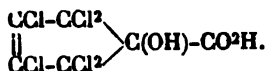
CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chlore sur la pyrocatéchine et sur l'o-amidophénol; Th. ZINCKE et Fr. KÜSTER (D. ch. G., t. 21, p. 2719). — Si l'on traite par le chlore une solution bien refroidie de chlorhydrate d'o.-amidophénol dans l'acide acétique cristallisable, on voit d'abord se former des cristaux d'o-amidophénol tétrachloré; puis ces cristaux disparaissent et sont bientôt remplacés par du chlorhydrate d'ammoniaque. L'acide acétique contient alors de l'hexachlorodibromyltétrahydrobenzine $\text{CCl} - \text{CCl}^2 - \text{CO}$

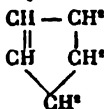
$\text{CCl} - \text{CCl}^2 - \text{CO}$; c'est également ce composé que l'on obtient par l'action d'un grand excès de chlore sur la pyrocatéchine.

Cette diacétone, dissoute dans un mélange d'éther et de benzine, donne de beaux cristaux renfermant $2\text{H}^2\text{O}$; mais les cristaux qui se déposent dans la benzine seule ne renferment que H^2O , ils fondent à $93-94^\circ$, en se décomposant. Le chlorure stanneux réduit ce corps en donnant de la pyrocatéchine.

Si l'on traite par la soude une solution aqueuse de l'hexachlorodiacétone, et qu'on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, on précipite de l'acide hexachloro-R-penténoxy-carbonique (1)



(1) L'auteur appelle R-pentène l'hydrocarbure :

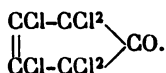


Cet acide fond à 111°; mais, si on le chauffe jusqu'à 140-150°, il se solidifie instantanément, et ne fond plus qu'à 185-186°.

Sa solution aqueuse est peu stable; si on la chauffe, elle laisse déposer des cristaux jaunes, fusibles à 153°.

L'éther méthylique fond à 62°, l'éther éthylique à 121°. Tous deux sont insolubles dans le carbonate de sodium, mais peuvent se dissoudre sans altération dans une lessive alcaline.

Cet acide, traité par l'acide chromique en solution acétique, donne une huile que l'on peut obtenir pure, après distillation dans un courant de vapeur d'eau; elle se solidifie alors en cristaux fusibles à 31°,5 et bout à 155-158°, sous 80 millimètres de pression. Ces cristaux constituent l'hexachlorocarbonyl-R-pentène



Traité par la soude, ce corps fixe H²O en perdant HCl, et donne l'acide *pentachlorobuténecarbonique* C⁴Cl⁵CO.OH. Cet acide fond à 127°; il est peu soluble dans la benzine, mais se dissout bien dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique. Son sel d'ammonium cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 178-180°, en éprouvant une décomposition partielle. On peut admettre que cet acide a pour formule



La tétrachloropyrocatechine que l'on obtient par réduction de l'hexachlorodibromylhydrobenzine cristallise en fines aiguilles fusibles à 194-195°.

L'anhydrique acétique la transforme en C⁶Cl⁴(OC²H³O)² fusibles à 190°. L'acide azotique l'oxyde; on obtient alors une poudre cristalline de tétrachloro-o.-benzoquinone. Ce composé fond à 129-130°.

CH. C.

Action de l'éther acétylacétique sur la quinone ;
H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3005). — Si l'on chauffe, au bain-marie, 1 gramme de quinone avec 2^r,5 d'éther acétylacétique et 6 grammes d'une solution alcoolique de chlorure de zinc à 50 0/0, on obtient par refroidissement de jolies aiguilles incolores, fusibles à 184° et renfermant C¹⁶H¹⁶O⁶; ce composé a pris naissance suivant l'équation

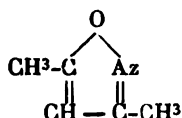


La solution alcoolique de chlorure de zinc est le seul réactif qui permette d'obtenir ce produit de condensation. Il est insoluble dans

l'eau et les alcalis ; la phénylhydrazine, le chlorure de benzoyle, l'éthylate de sodium, les iodures alcooliques, l'acide iodhydrique bouillant sont sans action sur lui.

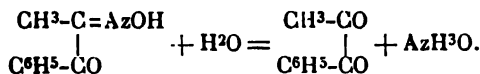
La potasse alcoolique le transforme en un acide bibasique $C^{14}H^{12}O^6$, qui se sublime sans fondre, et paraît insoluble dans les liquides organiques ; le sel $C^{14}H^{10}K^2O^6 + 2H^2O$ est peu soluble dans les liqueurs alcalines froides ; il perd $2H^2O$ à 125° . CH. C.

Action de l'hydroxylamine sur l'acétylacétone ; W. ZEDEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2178). — On sait, d'après les recherches de Claisen, que l'hydroxylamine, en réagissant sur la benzoylacétone, ne donne pas l'oxime $C^{10}H^{11}O^2Az$, mais son anhydride $C^{10}H^9OAz$; de même l'acétylacétone ne donne pas la monoxime $C^5H^9AzO^2$, mais bien l'anhydride



Ce composé forme une huile d'odeur spéciale, bouillant à $141-142^\circ$; $D_{15}=0,985$. CH. C.

Diacétones de la série aromatique ; H. de PECHMANN et H. MULLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2119). — L'obtention du diacétyle peut mettre sur la voie d'un mode de préparation générale des diacétones. Ainsi, vient-on à traiter par les acides étendus l' α -nitrosopropiophénone préparée par l'intermédiaire de l'éther méthylbenzoylacétique, on observe la réaction



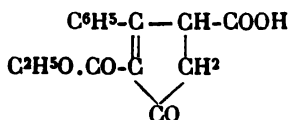
L'acétylbenzoyle forme une huile plus lourde que l'eau et bouillant à 214° . CH. C.

Action de l'éther benzoylacétique sur l'acide succinique ; R. FITTIG et A. SCHLÖESSER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2133). — En faisant réagir l'éther benzoylacétique sur le succinate de sodium en présence d'anhydride acétique, on obtient un éther mono-éthylque $C^{15}H^{14}O^5$, peu soluble dans l'eau et fusible à $112^\circ,5$; l'eau de baryte le saponifie aisément en donnant naissance à l'acide phénylthronique $C^{13}H^{10}O^5$, fusible à $192-193^\circ$. L'éther diéthylque de cet acide fond à $45^\circ,5$.

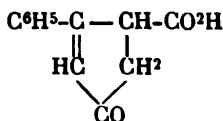
Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, cet acide dégage de l'anhydride carbonique et donne naissance à deux corps : l'un acide, que les auteurs appellent *acide phénuvinique* $C^{13}H^{10}O^3$, fusible à 144-145°; l'autre neutre $C^{11}H^{10}O$, fusible à 40°. Ce dernier est identique au phénylméthylfurfurane de Paal (*D. ch. G.*, t. 17, p. 2762.)

L'acide est simplement isomérique avec le corps que Paal appelait acide phénylméthylfurfurane-carbonique.

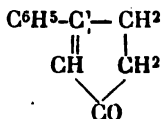
D'après son mode de préparation, l'éther de l'acide phénylthronique doit être



L'acide phénuvinique sera



et le corps neutre

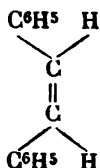


Ce n'est donc pas un dérivé du furfurane, comme le supposait Paal.

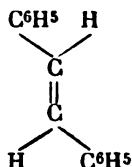
Polonowsky a tout récemment (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 346, p. 1) décrit, sous le nom d'acide sylvanecarbonacétique, un acide identique à l'acide méthronique que les auteurs ont découvert depuis longtemps; de même, son acide sylvanecarbonique n'est que de l'acide pyrottritique.

CH. C.

Sur le stilbène; L. ARONSTEIN et A.-F. HOLLEMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2831). — D'après les théories de Wislicenus, on peut concevoir deux stilbènes physiquement et géométriquement isomériques; la formule



de l'un est symétrique par rapport à une droite; l'autre



est symétrique par rapport à un point.

D'après les auteurs, quelques faits sembleraient prouver que le stilbène ordinaire, fusible à 124°, répond à la première formule; d'autres réactions au contraire ne peuvent s'expliquer que si sa constitution est représentée par le second schéma. Il est donc impossible de tirer une conclusion.

CH. C.

Sur la métadiéthylbenzine; A. VOSWINKEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2829). — Ce composé s'obtient en même temps que le dérivé *para*, dans l'action du bromure d'éthyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. Les hydrocarbures bouillant entre 180-185° sont traités par l'acide sulfurique fumant; on sature par le carbonate de baryum, et l'on sépare facilement le métadiéthylbenzinesulfonate très peu soluble du sel *para*, qui s'accumule dans les eaux-mères. La métadiéthylbenzine s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique l'amide de l'acide métasulfonique. Cet hydrocarbure bout à 181-182°; il n'est pas solidifiable, et ne se combine pas à l'acide picrique.

L'acide azotique étendu le transforme en acides isophtalique et métaéthylbenzoïque. Ce dernier acide fond à 47°, il est presque insoluble dans l'eau froide. L'amide de l'acide m.-sulfoné fond à 101-102°.

Les dérivés suivants sont faciles à obtenir :

Bromo-m.-diéthylbenzine (1.3.4?) bout à 230°.

Tétabromo-m.-diéthylbenzine fond à 74°.

Nitro-m.-diéthylbenzine (1.2.3.4?), liquide jaune, bouillant vers 280°.

Trinitro-m.-diéthylbenzine, cristallise en prismes jaunes fusibles à 62°.

Amido-m.-diéthylbenzine, liquide incolore. Le chlorhydrate cristallise en longues aiguilles incolores; cette base, traitée par l'acide acétique cristallisable, se transforme en dérivé acétylé fusible à 104°.

Enfin, en fondant le m.-diéthylbenzinesulfonate de potassium

avec de la potasse, on obtient le *m*.-diéthylphénol (1.3.4?),
bouillant à 225°. CH. C.

Le chlorure de benzoyle employé comme réactif; L. de UDRANSZKY et E. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2744). — On sait déjà que les solutions aqueuses des alcools polyatomiques, traitées par le chlorure de benzoyle et la soude (*Bull. Soc. chim.*, t. 42, p. 427) laissent déposer des benzoates alcooliques insolubles dans l'eau et inattaquables par les alcalis étendus. Quelques diamines peuvent donner des dérivés dibenzoylés également remarquables par leur insolubilité et leur stabilité. Ainsi une solution de 1 gramme d'éthylènediamine dans un demi-litre d'eau, traitée par 10 centimètres cubes de chlorure de benzoyle et 80 centimètres d'une lessive de soude à 10 0/0, laisse déposer 3^{gr},5 de dibenzoyléthylènediamine.

On peut reconnaître, par ce procédé, des traces de pentaméthylènediamine et de tétraméthylènediamine. L'emploi du chlorure de benzoyle en présence de soude peut donc rendre de grands services dans l'étude des alcaloïdes qui se trouvent dans les produits de la fermentation putride.

Le dérivé dibenzoylé de la pentaméthylènediamine fond à 130° et n'est attaqué, même à chaud, ni par les acides, ni par les alcalis étendus. Ce composé a permis de constater l'existence de la pentaméthylènediamine dans l'urine d'un malade atteint de cystinurie compliquée d'un catarrhe vésical. Cette urine contenait, en outre, de la tétraméthylènediamine, et une autre base qui ne se distingue de la précédente que par la plus grande solubilité de son chloroplatinate. Ces bases ne se rencontrent pas dans l'urine normale.

La cystine donne aussi naissance à un dérivé dibenzoylé. Ce caractère différencie la cystine, acide diamidé, des acides mono-amidés, comme il distingue les diamines des monamines; cependant les corps comme l'urée, la guanine, la créatine, qui contiennent deux groupes AzH^2 liés au même atome de carbone, ne donnent pas de dérivés dibenzoylés quand on les traite par la soude et le chlorure de benzoyle. CH. C.

Action du sodium-malonate d'éthyle sur la tribromédiutrobenezine; C. L. JACKSON et W.-S. ROBINSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2034). — En laissant reposer pendant deux à trois heures un mélange de sodium-malonate d'éthyle dissous dans l'alcool, et de tribromobenzine en solu-

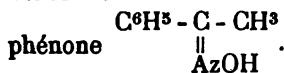
tion étherée, on voit se déposer du bromure de sodium mélangé d'une combinaison sodique particulière. Le liquide filtré est acidulé par l'acide sulfurique, filtré de nouveau, et évaporé au bain-marie. Le résidu est épuisé par la soude, qui ne dissout pas la tribromodinitrobenzine inaltérée. La solution alcaline traitée par l'acide sulfurique laisse précipiter le nouveau composé, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool; il constitue l'éther bromodinitrophénylmalonique $C^6H^2(AzO^2)BrCH(COOC^2H^5)^2$. Cet éther cristallise en belles aiguilles fusibles à 75°. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les liquides organiques neutres; il donne avec la soude un dérivé sodé $C^6H^2(AzO^2)BrCNa(COOC^2H^5)^2$, sel rouge soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'éther acétylacétique sodé semble donner naissance à un composé analogue au précédent.

CH. C.

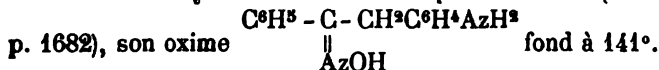
Sur la désoxybenzoïne et les désaurimes; E. NEY (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2445). — La désoxybenzoïne s'unit à la phénylhydrazine en donnant une azone soluble dans l'alcool et fusible à 106°.

Si l'on fait réagir à froid, sur 1 molécule de méthyl-désoxybenzoïne, 1 atome de sodium dissous dans 30 fois son poids d'alcool, et qu'à la solution on ajoute 1 molécule de nitrite d'amyle, on peut, au bout de sept jours environ, reconnaître dans le liquide la présence de l'acide benzoïque et de l'oxime déjà connue l'acéto-



En nitrant à froid la désoxybenzoïne, on obtient deux corps: l'un, soluble dans l'éther, est le dérivé o.-nitré, le second, insoluble dans l'éther, constitue la paranitrodésoxybenzoïne. Son oxime cristallise en aiguilles fusibles à 107°.

L'amidodésoxybenzoïne libre n'est pas distillable (voir Beilstein,



Le chlorhydrate de la base (2 gr.) dissous dans l'eau acidulée (800^{cc}) est traité par le nitrite de sodium (0^{gr},6). La liqueur laisse déposer, par refroidissement, de beaux cristaux fusibles à 129° et constituant l'oxydésoxybenzoïne $C^6H^4OH.CH^2CO.C^6H^5$.

Ce corps est donc un isomère de la benzoïne; il s'en distingue en ce qu'il renferme un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium et cette combinaison n'est pas détruite par l'eau. L'oxydésoxyben-

zoïne, traitée par le chlorure d'acétyle, donne naissance à un dérivé acétylé $C^6H^5.CO.CH^3.C^6H^4.OC^2H^3O$ fusible à 87° .

V. Meyer a désigné sous le nom de *désaurines* une classe de composés, ou matières coolrantes, obtenus par l'action du chlorure $CSCl^3$ (thiophosgène) sur les dérivés de la désoxybenzoïne ; la di-

phényldésaurine sera $C^6H^5 - CO - C - C^6H^5$
 $\parallel$
 CS ou plutôt un multiple

de cette formule.

En faisant réagir ce même chlorure sur l'éther acétique de l'oxy-désoxybenzoïne en présence d'éthylate de sodium, on obtient un corps fusible au-dessus de 300° , soluble en rouge dans l'acide sulfurique concentré, et possédant la composition de l'éther acétique de la phényloxyphényldésaurine.

Dans l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de phénylacétyle et d'anisole dissous dans le sulfure de carbone, on obtient, après décomposition du produit par la glace, un corps fusible à 76° et bouillant à 360° qui constitue la méthoxydésoxybenzoïne $C^6H^5.CO.CH^3.C^6H^4.OCH^3$. L'oxime de cette substance fond à 111° .

La méthoxydésoxybenzoïne contient, comme la désoxybenzoïne, un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium et par des radicaux alcooliques. Le dérivé benzylé fond à $99-100^\circ$.

Le produit méthylé ne cristallise pas ; il bout à 330° ; la combinaison éthyliée fond à 47° .

Par l'action du chlorure $CSCl^3$ sur la méthoxydésoxybenzoïne, on obtient la phénylanisyl-désaurine, en donnant le nom d'anisyle au radical $CH^3.O.C^6H^4$.

Cette désaurine $C^{16}H^{12}O^2S$ est jaune, mais elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en bleu.

CH. C.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres résidents :

M. GEORGIAU.

M. PITOIS, 16, rue Linné.

Est présenté comme membre résident :

M. VLADESCO, 37, rue Claude-Bernard, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

M. A. COMBES a préparé l'acétylacétonate d'aluminium pur; c'est un solide blanc, fusible à 193° et distillant sans décomposition à 310° . La densité de vapeur correspond à la formule $\text{Al}(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2)^3$ et non à la formule double. Il faut donc admettre que l'aluminium est trivalent et que ses composés ont la formule AlR^3 et non Al^2R^6 .

M. BIGOT montre que l'alcool allylique, traité par le chlorure d'iode, donne un mélange de deux iodhydrines de la glycérine. Ce mélange est converti par la potasse en épichlorhydrine et en

son isomère $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CHCl} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{O}$. Ce dernier est soluble à chaud dans l'eau,

insoluble dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Il ne donne pas l'épicyanhydrine correspondante avec le cyanure de potassium; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais ne se combine pas avec le chlorure de magnésium.

M. CLOEZ, par l'action du sodium métallique sur un mélange

TROISIÈME SÉR., T. I, 1889. — SOC. CHIM.

d'acétone et d'éther acétique, a obtenu une grande quantité d'acétylacétone et, de plus, deux corps, l'un liquide, bouillant vers 130° dans le vide, l'autre fusible à basse température et présentant tous deux les réactions des polyacétones. L'auteur s'assurera que cette réaction est générale, et dans ce but étudiera l'action du sodium sur un mélange d'acétone et des éthers des acides mono- ou polybasiques. M. Cloez a commencé l'étude des produits formés dans l'action du sodium sur un mélange d'acétone et d'éther succinique.

M. A. COMBES fait observer qu'il a préparé et décrit (*Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 82) une diacétylacétone, le triacétylméthane, il y a déjà plusieurs mois, et indiqué l'existence du tétracétylméthane. Il pense que les produits obtenus par M. Cloez pourraient bien être identiques avec les siens.

M. BERTHELOT fait hommage à la Société d'un exemplaire de son dernier ouvrage, intitulé : *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen âge*.

M. Friedel présente, aux noms de MM. HALLER et BARTHE, un mémoire traitant de synthèses effectuées au moyen de l'éther cyanacétique, ainsi que deux notes de M. BARTHE et de M. HELD, ayant respectivement pour titres : *Synthèses opérées à l'aide de l'éther cyanosuccinique et dérivés de l'acétylcyanacétate d'éthyle*.

M. Friedel présente à la Société, de la part de M. OECHSNER DE CONINCK, une brochure sur les acides oxybenzoïques et sur l'acide benzoïque.

M. MESSINGER adresse à la Société une réclamation de priorité relative au procédé de MM. Reynaud, Delachanal et Vincent pour doser l'acétone dans l'alcool méthylique et envoie à l'appui un tirage séparé de la note sur le même sujet, qu'il a communiquée le 28 novembre 1888 à la Société chimique de Berlin. « Son procédé repose sur la transformation de l'acétone en iodoforme et sur le titrage de l'iode non employé au moyen de l'hyposulfite. »

SÉANCE DU 1^{er} MARS 1889.

Présidence de M. SULLIOT.

Est nommé membre résidant :

M. VLADESCO, 37, rue Claude-Bernard.

Est présenté comme membre résidant :

M. LEBRASSEUR, 96, rue de Miromesnil, présenté par MM. Aimé GIRARD et LINDET.

Sont présentés comme membres non résidants :

M. PILLOT (Arthur), professeur au lycée de Charleville;

M. FERÉE (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, préparateur à la Faculté des sciences, rue Gambetta, 32, à Nancy;

M. BOITTIER (Édouard), attaché aux chemins de fer andalous, 10, calle de la Alegria, Cordoba (Espagne), présentés par MM. FRIEDEL et C. COMBES.

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. Besançon, notaire, annonçant que M. Silva a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.

M. FRIEDEL fait remarquer, à ce sujet, que cette libéralité et ce témoignage de sympathie méritent d'autant plus d'être relevés que M. Silva avait fait son testament en 1884, avant d'avoir été vice-président et président de la Société chimique.

M. JOULIE propose une nouvelle formule pour les traitements de la vigne contre le mildew. Il emploie :

- 1 équivalent de sulfate de cuivre,
- 2 équivalents de sulfate d'ammoniaque,
- 3 équivalents de carbonate de soude.

5 kilogrammes de cette poudre sont traités par 10 litres d'eau bouillante, et pour l'emploi on ajoute 90 litres d'eau.

Pour combattre en même temps l'oïdium, l'anthracnose et le mildew, M. JOULIE propose un mélange de :

- 1 partie de sulfate de cuivre,
- 2 parties de sulfate de fer,
- 3 parties de soufre,
- 2 parties de carbonate de soude.

7^{es},500 du mélange sont traités par 8 litres d'eau froide, et pour l'emploi on ajoute 100 litres d'eau.

M. LINDET a contrôlé la théorie de Payen, relative à la saccharification diastasique.

L'accumulation du maltose dans un moût contenant à la fois du maltose et de la dextrine empêche la saccharification ultérieure de la dextrine. Payen a montré que, si l'on fait disparaître le maltose par la fermentation alcoolique, la diastase reprend son énergie et saccharifie la dextrine. M. Lindet fait disparaître le maltose à l'état insoluble au moyen de la phénylhydrazine, et obtient la saccharification de la dextrine par la diastase, qui cesse alors d'être immobilisée.

M. DE CLERMONT présente un échantillon de cacao dont on fait une grande consommation en Suisse. Ce produit alimentaire renferme 0,76 0/0 de saccharine Fahlberg et a donné de bons résultats dans le traitement du diabète et du catarrhe stomacal.

M. DE CLERMONT a observé la présence de la céruse dans des dentelles point d'Angleterre et a constaté l'inconvénient que présentait le sel de plomb lorsque les dentelles ainsi chargées sont appliquées sur des étoffes blanches et exposées aux émanations d'acide sulfhydrique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 37. — Sur le dégagement du chlore pendant la décomposition des chlorates par la chaleur; par MM. W. SPRING et E. PROST.

L'oxygène obtenu dans la décomposition du chlorate de potassium par la chaleur contient souvent du chlore en quantité plus ou moins grande. MM. Marignac et Stas ont signalé le fait, il y a déjà longtemps; MM. Schönbein, Erdmann, Pettenkofer et Voit, et d'autres chimistes encore, ont montré, de leur côté, l'influence de l'oxyde de fer ou du peroxyde de manganèse sur ce phénomène.

L'origine du dégagement de chlore n'a cependant pas fait l'objet

d'un examen particulier. A notre connaissance, M. A. Wagner (1) seulement s'est occupé de cette question. Il a montré que le chlorate de potassium absolument pur ne fournissait pas de chlore quand on le décompose par la chaleur, tandis que le produit commercial en donne toujours ; mais le chlorate pur produit de l'oxygène chargé d'un peu de chlore quand on le décompose dans un courant d'anhydride carbonique. M. Wagner attribue l'origine du chlore en partie à la présence de matières organiques dans le chlorate commercial, et en partie aussi au chlorate de calcium, qu'il contient souvent ; mais il ne s'explique pas sur la manière d'agir de ces corps, et il ne rattache pas les faits observés à d'autres phénomènes connus.

Nous avons essayé de combler cette lacune en variant, autant que possible, les conditions de l'expérience et en réunissant, de cette façon, des documents nécessaires pour une conclusion rationnelle.

Nous avons soumis à l'action de la chaleur les chlorates dérivant de neuf métaux différents (K, Na, Ba, Al, Ag, Cu, Zn, Pb, Hg) en les chauffant, selon le cas, dans des nacelles en platine ou dans des nacelles en porcelaine, d'abord seuls, secs ou humides, puis au contact d'anhydride carbonique, d'anhydride silicique, d'anhydride phosphorique, d'acide phosphorique. Dans chaque cas, on a fait varier la manière de chauffer ; on agissait brusquement ou progressivement ; enfin on a fait circuler lentement ou rapidement un courant d'air sec sur chacun des chlorates en voie de décomposition.

Les produits gazeux étaient reçus dans une solution d'iodure de potassium, afin de doser le chlore mis en liberté, et les résidus solides de la décomposition ont été analysés aussi. On opérait, avec chaque espèce de chlorate, sur un poids de matière renfermant un poids de chlore égal à celui contenu dans 10 grammes de KClO_3 , de façon à rendre les résultats immédiatement comparables. On a rapporté ensuite, par le calcul, les quantités de chlore dégagé au poids total de chlore posé égal à 100.

Le tableau suivant réunit les résultats ; il montre, d'après ce que nous venons de dire, la quantité centésimale de chlore mise en liberté dans chaque cas particulier.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 503, 1882.

CHLORATE DE	PROPORTION % DE CHLORE DÉGAGÉ.									
	Chaufrage progressive du chlorate au contact de					Chaufrage brusque du chlorate au contact de				
	vase en platine.	vase en porce- laine.	SiO ² .	CO ² .	P ² O ⁵ .	vase en platine.	vase en porce- laine.	SiO ² .	CO ² .	P ² O ⁵ .
K	»	0.02	1.08	0.27	2.18	0.03	0.06	0.72	0.59	53.35
Na	0.03	0.08	1.30	4.47	89.40	0.12	»	»	»	98.32
Ba	»	0.28	0.37	0.75	»	»	»	»	»	»
Al	»	»	»	»	»	»	»	97.87	»	»
Ag	»	0.10	1.14	0.56	»	»	»	8.65	»	»
Cu	»	12.55	14.70	13.20	»	»	»	91.20	»	»
Zn	»	14.45	26.78	48.50	»	»	»	95.10	»	»
Pb	»	8.06	10.78	»	»	»	»	16.00	»	»
Hg	»	3.70	2.00	2.10	»	»	»	100.00	»	»

Observations. — 1° Les chlorates donnant beaucoup de chlore n'ont pas été essayés dans un vase en platine ;

2° La plupart des chlorates se sont décomposés si rapidement quand on les chauffait brusquement ou au contact de P²O⁵, qu'il n'a pas été possible de mesurer la quantité de chlore dégagé. Toutefois, en les mêlant à de la silice, on a pu ralentir la décomposition et doser le chlore ; c'est pour ce motif que la colonne marquée SiO² est seule plus complète.

3° Le chlorate de cuivre n'a pu être dépouillé totalement de son eau de cristallisation.

Conclusions. — La proportion de chlore dégagé varie beaucoup avec la nature du chlorate et avec les circonstances. Cependant il est visible qu'elle augmente lorsque le chlorate dérive d'une base relativement faible, et surtout lorsque la décomposition se fait en présence d'un anhydride en état de former un sel avec la base du chlorate. Si l'on tient compte aussi de l'augmentation notable du chlore quand la chauffe est brusque, on est conduit à penser que le chlore ne *disparaît* dans les produits gazeux que si on lui laisse le temps de réagir avec la base mise en liberté pendant un instant au moins.

Ces faits s'expliquent bien, nous paraît-il, si l'on admet que la production de l'*oxygène* n'est pas un phénomène immédiat, mais indirect, de la décomposition des chlorates. Ces sels se comporteraient alors, sous l'influence de la chaleur, comme le font les car-

bonates et les azotates, c'est-à-dire qu'ils se diviseraient d'abord *en base et en anhydride*, suivant l'équation :



(M étant un métal monovalent.)

L'anhydride chlorique se décomposerait aussitôt à son tour en oxygène et en chlore, et celui-ci réagirait avec la base



Mais la réaction reste incomplète si le chlore est entraîné par la violence de la réaction, ou bien, si la base est soustraite à son action, en entrant dans la composition d'un sel sur lequel le chlore n'a plus d'action (silicate ou phosphate). Enfin, lorsque la base est suffisamment forte (K_2O), l'anhydride chlorique, non encore isolé, peut s'oxyder davantage, et l'on obtient un perchlorate. Il se produit, en somme, un fait analogue à l'oxydation du peroxyde de manganèse au contact de la potasse en fusion, lequel fournit alors un manganate, tandis que si on le chauffe isolément, ou bien au contact d'une base plus faible, il abandonne de l'oxygène pour devenir un oxyde salin.

Ces faits nous ont paru avoir quelque signification pour la question de la structure des sels ; ils montrent que si les sels ne sont pas *actuellement* formés par la juxtaposition de groupes basiques et de groupes anhydrides, ceux-ci tendent cependant à reparaître quand la molécule se disloque sous l'influence de la chaleur ; en un mot, les anciennes formules *dualistiques*, bien qu'en désaccord avec plusieurs faits connus, résument souvent mieux l'histoire des sels que les formules *unitaires* qui les ont remplacées.

N° 38. — Sur la trivalence de l'aluminium et sur un nouveau composé de ce métal ; par M. Alphonse COMBES.

De nombreuses recherches ont été faites, dans ces dernières années, sur le poids moléculaire des composés de l'aluminium. Doit-on considérer ce métal comme tétravalent et attribuer à ses combinaisons la formule Al^4R^6 ou comme trivalent, et leur donner la formule simple AlR^3 ?

Les déterminations récentes de MM. Nilson et Pettersson (1) montrent qu'au delà de 440° , la densité de vapeur du chlorure d'aluminium va en décroissant et se fixe à une valeur voisine de celle qu'exigerait la formule AlCl^3 ; on doit donc admettre que, au

(1) *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. 4, p. 459, 1887.

moins à température élevée, à partir de 750° environ, la molécule du chlorure d'aluminium est AlCl_3 . On peut objecter, à la vérité, à ces déterminations, qu'il est possible qu'à ces températures le chlorure d'aluminium Al^2Cl_6 soit dissocié, en fournissant du chlore et un composé moins chloré que le chlorure d'aluminium.

Dans leurs belles recherches sur la densité de vapeur du chlorure d'aluminium, MM. Friedel et Crafts(1) ont démontré, de la manière la plus complète, qu'entre 218° et 400°, la molécule du chlorure d'aluminium est $2(\text{AlCl}_3)$; il n'y a donc que deux explications possibles : ou la molécule du chlorure d'aluminium est double dans le voisinage du point d'ébullition, ou dans les expériences de MM. Nilson et Pettersson le chlorure d'aluminium est dissocié.

Reprenant l'étude des composés organiques connus de l'aluminium, MM. Roux et Louise (2) ont cru pouvoir conclure de leurs expériences que la formule AlR^3 n'était en aucun cas admissible. Ces auteurs ont pris la densité de vapeur de l'aluminium-méthyle et de l'aluminium-éthyle; ces composés, extrêmement altérables, ont, à des températures très voisines de leur point d'ébullition, des densités sensiblement d'accord avec la formule Al^2R^6 ; mais ces densités vont rapidement en décroissant, par suite de la décomposition par la chaleur des substances employées; cette décomposition est à peu près complète à 440°, ce qui ne permet pas de vérifier si elles gardent la même valeur pendant un intervalle de température considérable, et diminue la valeur des chiffres trouvés par eux.

Sur ces mêmes composés et sur quelques autres analogues, MM. Roux et Louise ont appliqué la méthode cryoscopique; dans le cas de l'aluminium-éthyle, ils ont trouvé un poids moléculaire voisin de celui qu'exige la formule $\text{Al}^2(\text{C}_2\text{H}_5)^6$; mais pour l'aluminium-propyle et l'aluminium-amyle, les écarts sont beaucoup plus considérables; les chiffres trouvés correspondent à peu près à la formule $(\text{AlR}^3)^{5/2}$, et se rapprochent plus de la formule $(\text{AlR}^3)^3$ que de $(\text{AlR}^3)^2$; l'ignorance où nous sommes de l'état d'aggrégation moléculaire des corps liquides ne nous autorise pas à refuser à la molécule chimique la valeur AlR^3 , en s'appuyant sur ces seules données.

La question de trivalence de l'aluminium reste donc entière; je me suis proposé d'apporter des arguments nouveaux en étudiant

(1) *Comptes rendus*, t. 106, p. 1764, 1888.

(2) *Comptes rendus*, t. 106, p. 78 et 602 et *Bulletin de la Société chimique*, t. 50, p. 497, 1888.

un nouveau composé volatil de l'aluminium : l'acétylacétonate d'aluminium $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Je rappellerai que cette substance s'obtient en grande quantité dans la préparation de l'acétylacétone, mais elle est mélangée d'acétylacétonate de fer qui la colore fortement en rouge.

On peut éliminer le fer de deux manières différentes :

1° L'ammoniaque n'attaque ni l'acétylacétonate d'aluminium ni celui de fer, mais le sulphydrate d'ammoniaque précipite complètement le fer sans altérer le sel d'aluminium;

2° Il est préférable de soumettre simplement le mélange des deux sels, tel qu'on l'obtient après une seule cristallisation dans l'alcool, à la distillation sous la pression ordinaire. Le sel d'aluminium distille seul, celui de fer reste dans la cornue où se fait l'opération. Après deux distillations, il ne reste plus trace de fer dans l'acétylacétonate d'aluminium, qu'on peut alors obtenir en gros cristaux blancs par cristallisation dans l'alcool.

Le sel ainsi obtenu, séché à 125° , fond à $193-194^\circ$, et il distille à la température de $314-315^\circ$ (corrigé) sous la pression normale, sans trace de décomposition.

J'ai dosé l'aluminium en attaquant la substance par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique; il faut opérer avec précaution, et n'ajouter l'acide azotique à la solution sulfurique bouillante que goutte à goutte, l'oxydation de l'acétylacétone se faisant avec une extrême violence. On précipite ensuite l'alumine par l'ammoniaque.

J'ai ainsi trouvé

Matière employée.....	1,1000 ^{gr}
Alumine.....	0,1738
Aluminium ($\text{Al} = 27,5$).....	0,0928

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.
Al.....	8.43	8.17

C'est de cette substance parfaitement pure que j'ai déterminé la densité de vapeur.

J'ai opéré dans l'azote pur et sec, à la température de l'ébullition du mercure, par la méthode de V. Meyer.

La substance employée avait été fondue en petits cylindres qu'on introduisait dans l'appareil, ce qui a l'avantage de supprimer l'ampoule de verre dont on se sert d'habitude et de faciliter considérablement la volatilisation.

Voici deux déterminations successives :

I. Matière employée	0 ^{gr} , 2105
Volume gazeux recueilli	15 ^{cc} , 2
Température de la cuve à eau	14°, 5
Hauteur barométrique réduite à 0°	771 ^{mm} , 5
Tension de la vapeur d'eau à 14°, 5	12 ^{mm} , 3
II. Matière employée	0 ^{gr} , 1798
Volume gazeux recueilli	13 ^{cc} , 1
Température de la cuve à eau	15°
Hauteur barométrique réduite à 0°	770 ^{mm} , 9
Tension de la vapeur d'eau à 15°	12 ^{mm} , 7

Ce qui donne pour la densité D :

	I.	II.	Calculé.
D.....	11.27	11.23	11.236
Poids moléculaire ..	325.5	324.2	324.5

La volatilisation se fait très régulièrement, et le dégagement gazeux s'arrête d'une manière très nette; l'appareil maintenu dans la vapeur de mercure bouillant ne laisse dégager aucune bulle gazeuse; il n'y a donc pas de décomposition; d'ailleurs, après refroidissement, on retrouve la substance cristallisée, parfaitement incolore, entièrement soluble dans l'alcool.

Il résulte de ce qui précède que l'acétylacétionate d'aluminium n'est nullement altéré à la température de 360° dans une atmosphère d'azote, et que sa densité de vapeur, prise à cette température, supérieure seulement de 45° environ à son point d'ébullition, correspond à la formule $\text{Al}(\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2)^3$ et non $\text{Al}^2(\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2)^6$.

La formule de l'acétylacétionate d'aluminium est donc de la formule AlR^3 et ne peut jamais être représentée par Al^2R^6 ; ceci montre d'une manière nette que l'aluminium forme des combinaisons du type AlR^3 , et par conséquent qu'on doit le considérer comme trivalent.

Faut-il rejeter complètement et dans tous les cas la formule Al^2R^6 ? Au point de vue chimique, nous pensons que oui. Un seul composé d'aluminium possède nettement une densité de vapeur correspondant à la formule $(\text{AlR}^3)^2$: c'est le chlorure; mais si on la chauffe, cette molécule double se scinde en deux molécules simples AlCl^3 sans dissociation (1).

Si donc certains composés de l'aluminium peuvent, à des températures plus ou moins basses, présenter un groupement molé-

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *Comptes rendus*, t. 106, p. 1764 et t. 107, p. 301.

oulaire plus ou moins complexe, il n'en reste pas moins établi que la molécule AlR^3 existe à l'état de liberté, et que, dans le cas que nous examinons, on n'a jamais la molécule double; et par conséquent, au point de vue chimique, nous devons prendre la formule la plus simple, qui permet de représenter tous les composés de l'aluminium actuellement connus.

La trivalence de l'aluminium est d'accord avec les analogies chimiques qui rapprochent ce métal de l'indium; dans la classification de M. Mendéléeff, l'aluminium fait partie d'une famille d'éléments trivalents.

Il serait intéressant de vérifier si le gallium, qui se place entre l'aluminium et l'indium, et dont le chlorure paraît, à haute température, être GaCl^3 , donnerait les mêmes résultats; il suffirait de préparer l'acétylacétonate de gallium pour s'en assurer.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des sciences.)

N° 39. — Sur des matières colorantes dérivées de l'éther tétra-benzyle de la benzidine; par M. Albert COLSON.

Séparation de l'éther dibenzyle de l'hydroquinone. — Je traite 8 grammes d'hydroquinone par une solution alcoolique de potasse titrée, de façon à obtenir une solution correspondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^4(\text{ONa})^2$; puis j'ajoute la quantité de chlorure de benzyle suffisante pour obtenir l'éther $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OC}_7\text{H}_7)^2$. Je fais ensuite bouillir ce mélange pendant deux heures au réfrigérant ascendant, et je chasse l'alcool par distillation.

Je lave le résidu avec 300 centimètres cubes d'éther chaud, puis avec de l'eau, et j'obtiens un corps blanc, insoluble dans ces deux dissolvants : ce corps est l'éther dibenzyle cherché.

ANALYSE

Matière.....		gr
Eau.....		0,383
Acide carbonique.....		0,216
		1,115
	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^2$.
H 0/0.....	6.29	6.21
C 0/0.....	82.23	82.70

L'éther de lavage laisse déposer parfois de longs cristaux prismatiques, transparents, fusibles à la même température que le précédent, 128° .

L'éther benzyle de l'hydroquinone exige environ quarante fois son poids d'alcool bouillant pour se dissoudre; il est plus soluble

dans l'acide acétique bouillant, mais à peine soluble dans ces liquides froids, encore moins dans l'éther.

Dérivé nitré $C^{20}H^{17}O^2(AzO^2)$. — Le meilleur procédé de nitration consiste à dissoudre l'éther benzylique de l'hydroquinone dans 10 à 12 fois son poids d'acide acétique cristallisable. Quand la dissolution est opérée, on laisse refroidir jusqu'à 30° , en agitant la masse. On y ajoute alors son demi-volume d'acide azotique à 36° , et l'on chauffe jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide limpide. Par refroidissement, il se forme un dépôt jaune qui augmente progressivement. On double le volume du liquide par addition d'eau et on filtre. Il reste sur le filtre un précipité jaune clair, cristallin, fusible à 78° , nitré.

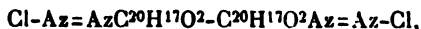
10 grammes d'éther benzylique donnent $12^{rr},5$ de produit nitré. Ce dernier est lentement, mais totalement soluble dans 12 fois son poids d'éther sec, et dans moins de 8 fois son poids d'alcool à 95 0/0 bouillant.

ANALYSE

Matière.....		8 ^r
CO ²		0,220
H ² O.....		0,570
		0,404
	Trouvé.	Théorie
		pour $C^{20}H^{17}O^2.Az^2$.
C 0/0.....	70.5	71.6
H 0/0.....	5.20	5.07

Ce corps, réduit par le zinc en solution alcaline, donne un corps jaune, fusible vers 140° , et une petite quantité d'une base soluble dans l'alcool et qui, intervertie par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, laisse déposer le chlorhydrate d'une benzidine qui se colore en rouge à l'air.

Cette benzidine, transformée en dérivé tétrazoïque



se combine à froid au sulfonaphтол, à l'acide salicylique et aux autres phénols, en donnant de belles matières colorantes qui se fixent directement sur le coton en bain alcalin. Mais ces matières n'ont malheureusement pas l'éclat de celles que l'on obtient avec l'éther tétraméthylque ou avec l'éther tétraéthylque de la benzidine.

N° 40. — De l'emploi de la saccharine;
par M. Ph. de CLERMONT.

Au mois d'août de l'année dernière, je prenais part au Congrès de la Société helvétique, à Soleure ; à la section de chimie, il a été

présenté par M. Schumacher-Kopp, chimiste d'État du canton de Lucerne, des échantillons de cacao (Sprüngli) contenant, à la place de sucre, de la saccharine. Il semble que ce produit alimentaire est très apprécié en Suisse et qu'il s'en fait une grande consommation. Voici sa composition, établie par des analyses fournies par M. Schumacher :

Eau (éliminée à 110°)	3.89 %
Cendres	6.45
Substances grasses.....	28.78
Acide phosphorique des cendres.....	16.88
Saccharine.....	0.76

Ce cacao se place dans la catégorie des cacaos solubles et fortement dégraissés ; il est d'une saveur douce, agréable, par suite de l'addition de la saccharine, qui lui donne une réaction faiblement acide. La quantité de saccharine qu'il renferme est, on le voit, très faible.

Il ne contient pas de farine.

L'auteur pense que ce cacao, ne renfermant pas de sucre, pourrait être employé avantageusement contre le diabète et comme moyen de faire maigrir et de combattre l'obésité.

A l'hôpital de Lucerne, on a expérimenté cet aliment sur un certain nombre de personnes gravement atteintes ; il a paru être une préparation nourrissante, facile à digérer et prise volontiers par les malades. Il a été précieux surtout dans les cas de catarrhe stomacal.

Je sais qu'en France l'emploi de la saccharine est frappé d'ostracisme ; comme il n'en est pas de même en Suisse, en Angleterre et dans d'autres pays, j'ai cru devoir appeler l'attention de la Société chimique sur ce sujet. Je ne voudrais pas me faire le promoteur de la saccharine ; mais il semble que la question doive être remise à l'étude pour établir si réellement l'économie supporte la saccharine, ou si celle-ci lui est funeste.

N° 41. — Sur l'inconvénient de mettre de la céruse dans les dentelles ; par M. Ph. de CLERMONT.

Pendant les vacances de l'année dernière, je me trouvais au fin fond de la province ; et comme on savait, dans mon entourage, que j'étais tant soit peu chimiste, on vint un jour me consulter sur un cas de toilette assez extraordinaire. On me présenta un magnifique corsage en satin blanc tout avarié ; sur toute sa surface s'était imprimé en noir le dessin de dentelles qui y avaient été appliquées.

J'obtins un échantillon de satin et un autre de la dentelle ; comme quelqu'un de la maison avait pris un bain de Barèges dans la journée, je les trempai l'un et l'autre dans ce liquide. Le satin ne fut en aucune façon changé et conserva sa blancheur ; mais la dentelle eut tous les dessins en tulle noircis ; j'avais affaire à une dentelle fortement chargée en céruse, et l'explication du malheur était trouvée.

Voici ce qui s'était passé : sur le satin blanc de la robe, on avait cousu la dentelle : c'était du point d'Angleterre ; la robe et la dentelle n'avaient été portées qu'un seul jour ; ensuite on l'avait mise dans une malle sans détacher la dentelle. Cette malle avait été déposée dans un endroit humide et exposée aux émanations d'acide sulphydrique. La céruse dont était chargée la dentelle s'était imprimée et fixée sur le satin blanc ; sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, il s'était formé du sulfure de plomb qui était resté sur le satin et l'avait taché. Chose curieuse ! c'était surtout le tulle constituant le dessus de la dentelle qui était chargé de céruse ; le fond était imprégné de beaucoup moins de sel de plomb.

La personne qui avait acheté la dentelle fit des réclamations chez le marchand ; la chose en valait la peine, car on avait payé 1,800 francs. On lui répondit qu'on était prêt à échanger la dentelle, mais que toutes elles se trouvaient dans le même cas, que toutes elles étaient chargées de céruse, et que c'était là une pratique constante du commerce, grand et petit.

Je me suis procuré depuis d'autres dentelles, dites points d'Angleterre ; chez un grand nombre, j'ai constaté des sels de plomb.

L'addition de la céruse aux dentelles me paraît un usage fâcheux ; non seulement les dentelles peuvent facilement noircir, mais il est certain aussi que des dentelles de cette nature, appliquées pendant quelque temps sur la peau, peuvent donner lieu à une absorption de matière vénéneuse et causer une véritable intoxication saturnine.

L'accident que je signale devrait ouvrir les yeux aux acheteurs qui, avant de payer beaucoup d'argent pour des dentelles et avant de conclure le marché, feraient bien de s'assurer de l'absence complète de la céruse.

Dans l'espèce, la robe était perdue, et les dentelles sont restées suspectes. Je n'ai pas osé conseiller un traitement à l'acide acétique, car on sait que, par le nettoyage, les dentelles perdent beaucoup de leur valeur et de leur éclat, et ce nettoyage en lui-même est une opération très délicate et coûteuse.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la construction des niveaux à bulle d'air; R. WEBER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3448). — On voit souvent se faire sur la paroi du verre des niveaux à bulle d'air de légères efflorescences ou croûtes cristallines qui gênent et troublent considérablement le mouvement de la bulle; cet accident provient d'une attaque du verre. Pour l'éviter, il convient de prendre comme liquide de l'éther parfaitement anhydre, et de n'employer que des verres très siliceux, inattaquables par l'acide chlorhydrique gazeux ou aqueux, et dont la poudre ne doit pas colorer la phtaléine. L'auteur signale encore une autre condition de résistance des verres; il a fait voir récemment (*Ibid.*, p. 1086; *Bull.*, t. 50, p. 521) qu'on évitait le déplacement du zéro des thermomètres en n'employant que des verres soit à base de potasse, soit à base de soude et proscrivant les verres sodico-potassiques. La même règle est à suivre pour le choix des verres destinés aux niveaux: les verres à un seul alcali résistent même à l'action de l'éther mal desséché, tandis que les verres à deux alcalis deviennent rugueux au contact de l'éther, même bien desséché. L. B.

Sur la détermination de la valeur du degré dans les thermomètres à échelle incomplète; L. CALDERON (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3303). — Travail de physique pure que nous nous bornons à mentionner: pour comparer les thermomètres calorimétriques à échelle incomplète et à degrés espacés avec des thermomètres étalons dont les degrés sont plus serrés, l'auteur se sert d'un petit cathétomètre dont le curseur porte comme vis de rappel une vis micrométrique à pas de $0^{\text{mm}},02$, permettant d'apprécier le millième de millimètre. Il a fait une étude complète des imperfections de sa vis, de manière à posséder la valeur corrigée des longueurs qu'elle mesure. Cela posé, il montre comment on peut mesurer de plusieurs façons l'intervalle d'une division en se servant des divisions voisines et pre-

nant la moyenne des résultats obtenus. L'erreur probable est ainsi considérablement réduite. On peut étudier ainsi, non seulement les divisions thermométriques, mais n'importe quelles divisions.

L. B.

Appareil pour les distillations fractionnées dans le vide; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3339). — L'auteur propose l'appareil suivant, qui permet de changer le récipient à volonté, lorsqu'on fait une distillation dans le vide, sans qu'il soit nécessaire d'interrompre celle-ci (voir la figure dans le mémoire original). Un vase cylindrique en verre épais porte une tubulure latérale en communication avec une trompe à eau; ce vase est muni d'un couvercle rodé, percé lui-même de deux trous, l'un central, l'autre excentrique, dans lesquels sont deux bouchons de caoutchouc percés. Le bouchon excentrique reçoit le bec du réfrigérant; quant au bouchon central, il donne passage à une tige de verre verticale pivotant sur le fond du vase et terminée à sa partie supérieure par une poignée horizontale en forme de T. Cette tige de verre peut être à volonté, par l'intermédiaire d'un assemblage à baïonnette, rendue solidaire d'un support permettant de ranger en cercle, autour de la tige centrale, plusieurs tubes à essai. Ce support à tubes circulaires est disposé de telle sorte que, par la rotation du système, chaque tube puisse venir se placer sous le bec du réfrigérant et recevoir chaque fraction de la distillation. Grâce au bouchon de caoutchouc, cette rotation s'effectue en dehors, lorsqu'on manœuvre la poignée, sans qu'il soit besoin d'ouvrir l'appareil. Le couvercle se lute avec un mélange de cire et d'axonge. La distillation terminée, on détache la tige centrale d'avec le support, on fait rentrer l'air et on ouvre le vase.

L'auteur recommande, en outre, de chauffer les ballons distillatoires, non au bain-marie ou en bain d'huile, mais dans une petite étuve à air, formée d'une capsule de métal coiffée d'un cône en carton d'amiante. Cette sorte d'abat-jour, au besoin renforcé par une carcasse en fil de fer, porte au sommet une ouverture juste suffisante pour laisser passer le col du ballon, lequel doit être suspendu et ne pas toucher le fond de la capsule. Il est bon que le bec Bunsen porte une large bobèche en carton d'amiante, afin de réfléchir la chaleur sur le bain d'air.

L. B.

Sur la constitution des solutions (III); Fr. RÜDORFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3044). — Voir les mémoires

antérieurs de l'auteur sur le même sujet (*Ibid.*, p. 4 et 1880; *Bull.*, t. 49, p. 619, et t. 50, p. 362).

Les sulfates doubles de la série magnésienne



et les *aluns* subissent, par voie de dialyse, une décomposition intense, le sulfate alcalin passant beaucoup plus vite à travers la cloison que le sulfate terreux.

Le *bisulfate de potassium* se comporte à la dialyse comme un mélange de sulfate neutre et d'acide sulfurique; on savait déjà que ce sel est décomposé par l'eau. Au contraire, l'*éthylsulfate de potassium* se diffuse sans décomposition, à la façon d'un sel simple.

L'auteur examine ensuite un certain nombre de sels à acides organiques. Le *quadroxalate d'ammonium* se comporte comme un simple mélange de bioxalate et d'acide oxalique. Au contraire, ne subissent aucune dialyse, les sels suivants : *bioxalate d'ammonium*, les *oxalates doubles* $3M^2C^2O^4 + R^2(C^2O^4)^3 + 6H^2O$, [où $M = K$ ou Na , $R^2 = Fe^2$ ou Cr^2], le *bitartrate de sodium*, l'*émétique*.

Les *bichromates de potassium ou de sodium* ne subissent aucune décomposition et se comportent comme des sels simples. Il en est de même du *chromate neutre de potassium*. Quelques auteurs ont annoncé faussement que ce sel subit par l'eau une décomposition partielle en bichromate et potasse. Le *chromate ammoniac-magnésien* se dédouble par dialyse à la façon du sulfate correspondant.

Les observations suivantes sont relatives à des sels haloïdes doubles. Se sont dédoublés par dialyse : les *chlorocuvrates de potassium ou d'ammonium*, *chlorozincate de potassium*, *chlorure potassico-magnésien* (*carnallite*), *chlorocadmiate de sodium ou de baryum*, le sel double $KCl, HgCy^2$. Au contraire, se sont comportés à la façon de sels simples, les *chloroplatinates de sodium ou de potassium*, le *chloromercurate d'ammonium*, les *cyanures doubles potassiques d'argent, mercure, nickel, cadmium, cuivre* (Cu^2), le *platinocyanure de baryum*.

L'auteur étudie finalement les sels sodiques de deux acides polybasiques, les acides phosphorique et citrique; ces observations sont d'accord avec celles de MM. Kossel (*Zeit. phys. Ch.*, t. 2, p. 158 et t. 3, p. 207) et van Bemmelen (*D. ch. G.*, t. 12, p. 3049). Le *phosphate trisodique* se dédouble par la dialyse; c'est un fait bien connu que l'eau transforme ce sel en sel disodique et soude. Au contraire, les *phosphates disodique et monosodique* se diffusent sans décomposition. Avec l'acide citrique,

les choses se passent de même en ce qui concerne les sels mono- et disodiques ; mais le *citrate trisodique*, à l'inverse du phosphate, montre une stabilité parfaite en présence de l'eau. Ce fait se reconnaît facilement, parce que le sel est neutre au tournesol ; après diffusion, la neutralité persiste de part et d'autre de la cloison poreuse.

L. B.

Expérience de cours pour la démonstration de la loi de Raoult sur l'abaissement moléculaire des points de congélation ; G. CIAMICIAN (*D. ch. G.*, t. 33, p. 31). — L'appareil se compose d'un thermomètre à air dont la tige est deux fois recourbée, sur laquelle on a soufflé deux boules, l'une en haut, l'autre en bas de la partie verticale de la tige. Un liquide coloré sert d'index. Le réservoir du thermomètre se place dans un tube à essai rempli du liquide à congeler et un agitateur annulaire sert à en mélanger les diverses couches. Voir les détails et la figure dans la note originale.

L. B.

Sur la détermination des densités de vapeur sous pression réduite ; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 33, p. 140). — Description d'un nouvel appareil dérivant en somme de celui de V. Meyer ; le principe des modifications apportées à ce dernier procédé a été indiqué par l'auteur (*Ibid.*, t. 30, p. 1441 ; *Bull.*, t. 48, p. 251).

La mesure de l'augmentation de volume se lit sur une petite cloche manométrique disposée à côté du grand manomètre, à la façon d'un eudiomètre de Regnault. Nous croyons devoir renvoyer, pour la description de la méthode, au mémoire original et à la figure qui l'accompagne.

L. B.

Sur une installation commode des bains-marie ; Cl. WINKLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3563). — Les bains-marie sont rangés tout près et le long du mur, sous une cage vitrée. Ce sont des marmites cylindriques en fonte émaillée, portant chacune un appareil à niveau constant situé en avant. Un tube à robinet indépendant amène l'eau de la conduite à chaque bain-marie ; le courant d'eau doit sortir goutte à goutte de celui-ci. Les appareils sont disposés presque à toucher le mur, et celui-ci est percé, quelques centimètres au-dessus de chacun d'eux, d'un petit soupirail semblable à l'orifice d'une boîte aux lettres, destiné à emmener les vapeurs dans une cheminée d'appel. Au-dessus de chaque bain, est en outre disposé un carreau de vitre mobile à la

façon d'un strapontin, de manière qu'il puisse soit être relevé contre le mur, soit être rabattu horizontalement à 10 centimètres environ au-dessus du bain pour empêcher la chute des poussières et favoriser l'entraînement des vapeurs au dehors. L. B.

Sur l'analyse des gaz; H. DREHSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3242). — I. *Appareil pour l'analyse des gaz.* — Cet appareil est une simple modification et un perfectionnement de l'appareil Hempel (*Ibid.*, t. 20, p. 2340; *Bull.*, t. 42, p. 410), lequel consiste, comme on sait, en un tube mesureur ou burette à gaz, un réservoir mobile rempli de mercure, et une série de pipettes à réactifs, avec adjonction d'un tube compensateur. Un système de deux robinets de verre à plusieurs voies, très ingénieusement disposé, permet à volonté de faire communiquer la burette soit avec la pipette à réactif, soit avec l'extérieur, soit avec le compensateur, mais, dans ce dernier cas, par l'intermédiaire d'un petit manomètre différentiel; le compensateur peut communiquer à volonté, soit avec l'extérieur, soit avec la burette par l'intermédiaire du manomètre. Les pipettes sont à réservoir mobile de mercure et à deux robinets, l'un en avant, l'autre en arrière de la boule à absorption. Voir la figure et les détails dans le mémoire original.

II. *Combustion des gaz sans explosion.* — Lorsqu'on opère une combustion de gaz, on a à craindre tantôt une combustion incomplète, tantôt des explosions incommodes ou dangereuses, tantôt une combustion partielle de l'azote par entraînement. Après avoir passé en revue les divers artifices proposés pour parer à ces inconvénients, l'auteur décrit son mode opératoire consistant à brûler le mélange dans un tube capillaire en platine, à parois épaisses.

Il emploie un tube de platine long de 20 centimètres, à parois épaisses de 2 millimètres, et dont le canal offre un calibre de 7 millimètres; il est bon de rétrécir encore ce passage en y introduisant, à frottement doux, un fil de palladium, suivant toute la longueur. Ce tube s'intercale entre la burette à gaz de l'appareil précédent et une pipette à gaz. On chauffe au bec Bunsen le milieu du tube sur une longueur de quelques centimètres, jusqu'à la température du rouge. En même temps, on fait circuler le mélange gazeux à brûler, de la burette à la pipette et *vice versa*, jusqu'à ce que le volume ne varie plus; la combustion dure environ un quart d'heure. Elle peut avoir lieu sans danger, même avec du gaz tonnant presque pur, si l'on emploie, comme il a été dit, un tube à canal très étroit.

Les résultats ont été satisfaisants, tant avec les carbures comme le méthane, qu'avec l'hydrogène, même en présence d'un excès d'azote. Voir les exemples numériques dans le mémoire original.

En somme, pour analyser un mélange gazeux, par exemple le gaz d'éclairage, on absorbe d'abord par des réactifs l'anhydride carbonique, les carbures lourds et l'oxygène, le reste peut être formé d'oxyde de carbone, hydrogène, méthane et azote. On ajoute un excès d'oxygène et on brûle dans le tube de platine, comme il vient d'être dit. Mesurant alors le volume du résidu, et y dosant successivement l'anhydride carbonique et l'oxygène, on a tous les éléments nécessaires au calcul complet de l'analyse. L. B.

Sur quelques modifications dans les procédés d'analyse organique élémentaire; W.-L. DUDLEY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3172). — Les modifications proposées par l'auteur ont pour but de rendre l'analyse plus expéditive, sans rien lui ôter de sa précision. Il recommande l'emploi d'un tube à combustion en platine semblable à ceux dont on se sert pour doser le carbone dans le fer; il peut avoir environ 50 centimètres de long sur 1^{cm},5 de diamètre. La partie antérieure du tube est remplie d'oxyde rouge de manganèse en grains grossiers; cet oxyde se prépare par la calcination de l'azotate manganeux et joue le rôle de l'oxyde cuivrique habituellement employé. Il offre cet avantage que, son degré maximum de réduction étant l'oxyde manganeux, il ne peut jamais fournir de produit attaquant le platine, comme le ferait l'oxyde de cuivre. Il est commode que l'extrémité antérieure du tube soit constituée par un tube de platine long de 13 centimètres sur 0^{cm},5 de diamètre soudé au grand tube, de manière à le prolonger, mais ce n'est pas indispensable; on peut aussi se servir d'un tube de verre traversant un bouchon.

En arrière de l'oxyde manganique, on dispose la matière déposée dans une nacelle (porcelaine ou platine) et en arrière de celle-ci, on introduit un rouleau de toile de platine long de 3^{cm},5.

La combustion se fait à peu près comme dans la méthode classique; elle a lieu au sein d'un courant d'air parfaitement sec et décarbonaté. On chauffe d'abord les deux bouts du tube; ce n'est qu'en dernier lieu qu'on porte la nacelle au rouge. Il est bon, lorsqu'on monte l'appareil, de protéger les tubes à absorption du rayonnement de la grille en se servant d'un écran percé d'un trou qui laisse passer la pointe amincie du tube à combustion.

Lorsque tout le tube est porté au rouge, on substitue un courant d'oxygène pur au courant d'air, et on fait passer celui-ci pendant

un quart d'heure environ. La combustion s'achève alors et, en même temps, l'oxyde manganoux, qui s'était d'abord engendré, repasse à l'état d'oxyde rouge, Mn^2O_3 ou Mn^3O_4 . L'opération est alors terminée, on éteint tous les becs sauf ceux qui chauffent l'oxyde manganique, on retire le rouleau et la nacelle lorsque ceux-ci sont refroidis, et tout est prêt pour une nouvelle combustion. On peut aisément faire ainsi une opération par heure, si l'on a soin d'employer des tubes à absorption de rechange.

L'auteur montre, par une série d'analyses de sucre, que la méthode ne laisse rien à désirer sous le rapport de la précision.

Les combustions de liquides peu volatils se font en déposant ceux-ci dans la nacelle au moyen d'une pipette ou compte-goutte, pesant et opérant comme plus haut. Quant aux liquides très volatils, on les pèse dans une ampoule bitubulée, sorte de petit tube de Will, qu'on dispose en dehors et à l'entrée du tube à combustion, de telle sorte que le gaz insufflé dans celui-ci entraîne les vapeurs du liquide. Alors on remplit du côté de l'entrée le tube à combustion avec de l'oxyde de manganèse. Si le liquide est très combustible, au lieu d'insuffler de l'air, on fait passer un courant d'azote, ce qui évite tout danger d'explosion, projection de la potasse, etc. On facilite la distillation du liquide en chauffant très doucement la boule qui le renferme par l'approche d'une plaque métallique chaude. On voit que la combustion se fait lorsqu'on opère dans l'azote, par l'oxyde manganique exclusivement; on chasse, en terminant, l'azote par un courant d'oxygène.

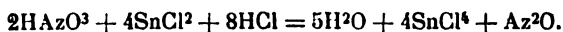
Le tube de platine n'est pas indispensable; on pourrait évidemment opérer dans un tube de verre; mais il faut un peu plus de temps pour chauffer et refroidir le tube sans craindre de le casser. Malgré le prix du platine, l'auteur trouve qu'on a encore avantage à se servir de ce métal; la dépense faite est compensée par l'économie de temps et la suppression de la casse. Un tube de platine chargé d'oxyde de manganèse a pu servir à 50 combustions, sans qu'on en changeât le contenu.

Voir les détails et figures dans le mémoire original. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur une nouvelle méthode de préparation du protoxyde d'azote; G. CAMPANI (*Annali di chimica e farmacologia*, 1888, p. 253). — On chauffe, à l'ébullition, un mé-

lange de 5 parties de chlorure stanneux, 10 parties d'acide chlorhydrique à 1,21 et 0,9 partie d'acide nitrique à 1,38. Le dégagement de protoxyde d'azote est régulier et correspond à l'équation



Il est nécessaire d'employer un excès d'acide chlorhydrique pour avoir un gaz exempt de produits nitreux et ne pas forcer la proportion d'acide nitrique, sous peine de voir la réaction devenir explosive.

G. DE B.

De l'action de quelques filtres sur la composition de l'eau ; A.-J.-C. SNYDERS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1683). — Après avoir constaté que la filtration au travers du sable, tout en faisant disparaître un grand nombre de germes présents dans l'eau, ne les arrête pas tous, l'auteur a étudié deux filtres très répandus dans le commerce, le filtre Chamberland et le filtre Maignen. Le premier, même après avoir servi pendant deux mois, laisse encore passer de l'eau débarrassée de tous ses germes ; le second laisse déjà passer des germes au bout de dix jours de filtration. Néanmoins, l'auteur accorde la préférence au second de ces appareils, d'abord parce que la filtration est plus rapide ; ensuite et surtout, parce que ce filtre purifie l'eau au point de vue chimique. Le filtre Chamberland, en effet, n'a qu'une action presque insensible sur les matériaux en dissolution dans l'eau, à moins que l'on n'emploie un filtre chargé de charbon animal, tandis que le filtre Maignen (le modèle que son inventeur appelle *cottage* et qui renferme une matière qu'il désigne sous le nom de *carbo-calcis*) retient la majeure partie de la matière organique, tout le fer, une grande partie de la chaux et de la magnésie, une partie de l'ammoniaque et de l'acide azoteux.

On peut se demander si ces propriétés purifiantes se manifestent seulement à l'origine de la filtration ou bien si elles persistent encore après une filtration un peu prolongée. L'auteur ne nous fournit pas de renseignements à ce sujet.

A. FB.

Sur un moyen de reconnaître et de doser les nitrates dans les eaux naturelles ; S. C. HOOKER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3302). — Utilisant une réaction indiquée par MM. Grabe et Glaser (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 163, p. 347), l'auteur propose d'ajouter à 2 centimètres cubes de l'eau à essayer, 4 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; lorsque le mélange est complètement refroidi, on introduit quelques gouttes d'acide

sulfurique tenant en dissolution du carbazol. S'il y a tant soit peu d'acide nitrique (au moins 2 millionèmes), il se fait une belle coloration verte, qui, par comparaison avec celles données par des solutions types de nitre, permet de doser colorimétriquement des traces de nitrate. La présence de chlorures, de nitrites, etc. exerce une influence perturbatrice sur la réaction; l'auteur dira plus tard comment on résout la difficulté dans ce cas. On peut, dans la réaction qui précède, remplacer le carbazol par d'autres substances, par exemple la diphénylamine, etc.

L. B.

Sur le dosage des nitrates dans les eaux naturelles; L. SPIEGEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3568). — M. Hooker vient de publier (voir la note précédente) un procédé de dosage colorimétrique des nitrates au moyen du carbazol, ou encore de la diphénylamine. L'auteur rappelle qu'il a lui-même décrit, depuis deux ans déjà, un procédé tout semblable, fondé sur l'emploi de diphénylamine (*Thèse*, Berlin, 1886; *Zeit. f. Hyg.*, t. 3, p. 163).

L. B.

Sur le perchlorate de lithium; A. POTILITZINE et A. LAGORIO (*Z. f. Kr.*, t. 15, p. 80). — Sérullas a décrit ce sel comme formé d'aiguilles déliquescentes indéterminables; l'un des auteurs l'a obtenu bien pur en traitant le carbonate de lithium par l'acide perchlorique, de telle sorte qu'on se débarrassât du fer, de la potasse, du chlore et de l'acide chlorhydrique que renferme ordinairement l'acide perchlorique du commerce (voir les détails de la préparation dans le mémoire original). Le sel brut était purifié par dissolution dans l'alcool.

Le perchlorate de lithium $\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise en fines aiguilles ou gros prismes raccourcis, qui ne sont ni déliquescents, ni efflorescents. La fusion aqueuse a lieu à 95°; deux molécules d'eau s'en vont entre 98 et 100°, la troisième seulement à 140-150°. La fusion ignée a lieu à 236°, et le sel commence à se décomposer vers 380°.

Prisme hexagonal $a : c = 1 : 0,7039$. Faces b^1mb^1 , rarement $a^{3/2}$ (1).

L. B.

Recherches sur le cobalt et le nickel; G. KRÜSS et F. W. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 32, p. 11). — Les auteurs

(1) Il convient d'ajouter qu'une description presque identique du même sel a été publiée antérieurement par M. Wyruboff (*Bull. soc. min.*, t. 6, p. 62; *Bull.*, t. 41, p. 633).
(N. de la R.)

avaient voulu reprendre les déterminations des poids atomiques du cobalt et du nickel en vue de les comparer à celles effectuées par Cl. Zimmermann (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 324); ils se servaient de la méthode de M. Cl. Winkler (*Zeit. anal. Ch.*, t. 6, p. 22), consistant à précipiter une solution d'un sel d'or (chloraurate de sodium) par un poids donné du métal et à peser l'or déposé.

Appliquée au cobalt et au nickel, cette méthode n'a pas fourni de résultats satisfaisants. Il est vrai qu'un peu de cobalt ou de nickel reste adhérent à l'or précipité et le surcharge; aussi avait-on soin, avant de le peser, de le redissoudre dans l'eau régale et de le reprécipiter. Malgré cette précaution, les auteurs ont trouvé constamment des chiffres variables, différents à la fois de ceux de Zimmermann et de ceux de M. Winkler. Ils ont pu reconnaître que ces aberrations sont dues à la présence de traces d'un métal inconnu, probablement nouveau.

En lavant à l'eau l'or précipité par l'acide sulfureux, ils ont observé que, lorsque la plus grande partie du chlorure de cobalt et du nickel a été enlevée, les eaux de lavage prennent, à un certain moment, une très légère teinte verte. Si on évapore cette portion et qu'on calcine, il reste un très léger résidu blanc qui se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique avec une belle coloration verte, laquelle disparaît lors du refroidissement.

Comme l'élément problématique nouveau accompagnant le nickel et le cobalt est en quantité extrêmement minime, il y a lieu d'enrichir la matière première; voici trois procédés pour y arriver: 1° on dissout le sulfure de cobalt ou de nickel dans le sulfure jaune d'ammonium; le nouveau sulfure s'accumule dans le résidu; 2° ou bien on prépare les chloromercures de cobalt ou de nickel; le nouveau corps reste dans les eaux-mères; 3° ou bien encore on traite l'oxyde par la potasse en fusion; l'oxyde nouveau seul se dissout, et non ceux de cobalt ou de nickel.

Par ce dernier procédé, on arrive à extraire environ 1 gramme de la nouvelle terre qui sera étudiée plus tard avec détails; en voici dès aujourd'hui quelques réactions:

Le chlorure en solution un peu acide ne précipite pas par l'acide sulfhydrique, mais donne avec le sulfure d'ammonium un sulfure noirâtre. Par l'ammoniaque, précipité blanc gélatineux, insoluble dans un excès de réactif (distinction avec le zinc). Par la potasse, même réaction (distinction avec l'alumine). L'oxyde, humecté de nitrate de cobalt et calciné, fournit une masse brun très clair. L'oxyde calciné est une poudre blanche, aisément soluble à froid

dans l'acide chlorhydrique étendu. Le chlorure est blanc lorsqu'il est anhydre ou lorsqu'il est en solution neutre, tandis qu'une solution renfermant de l'acide chlorhydrique est verdâtre, surtout à chaud. L'oxyde est irréductible par l'hydrogène, mais non le chlorure, qui, chauffé au rouge dans un courant de ce gaz, fournit le métal. On peut encore obtenir ce dernier par électrolyse de la solution du chlorure. Le métal est noir, aisément soluble dans les acides.

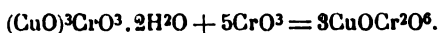
L. B.

Sur l'eau de cristallisation de l'alun; W. MÜLLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3538). — L'auteur compare ses résultats avec ceux de MM. Lescœur et Mathurin (*Bull.*, t. 50, p. 33) et montre que la méthode statique pour mesurer les tensions de dissociation des hydrates salins comporte certaines causes d'erreur, qu'on évite par l'emploi de la méthode dynamique, dont il se sert lui-même.

L. B.

Sur le chromate de cuivre basique; L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 195). — En précipitant par le chromate de potassium une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient du chromate de cuivre, qui a pour formule $\text{Cu}^2\text{O} \cdot \text{Cr} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Dans cette réaction, tout le cuivre n'est pas précipité. Pour arriver à une précipitation complète, il faut ajouter de l'ammoniaque à la liqueur. Le produit précipité par l'ammoniaque présente la même composition que le produit de première précipitation.

Le chromate basique de cuivre se dissout entièrement dans l'acide chromique, lorsque les proportions des deux corps correspondent à l'équation suivante



Le liquide obtenu ne renferme pas d'acide chromique libre, car l'eau oxygénée n'y détermine aucune coloration spéciale. Par évaporation de la liqueur, on obtient une masse amorphe, soluble en partie seulement dans l'eau. La solution renferme de l'acide chromique libre.

L'alcool décompose également le dichromate de cuivre, avec dépôt d'oxyde de chrome et formation d'acide acétique. G. DE B.

Action de l'azotite de potassium sur le chlorure ferrique; L. PESCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 183). — En faisant agir le chlorure ferrique sur une dissolution d'azotite de potassium, il se précipite une matière en flocons d'un rouge

brun, qui, lavée à l'eau, finit par se dissoudre en donnant un liquide d'un jaune rouge transparent par transmission, trouble à la lumière réfléchie.

Ce corps paraît être identique à l'hydrate métasferrique, décrit par Péan de Saint-Gilles, Scheurer-Kestner et Debray.

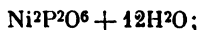
G. DE B.

Sur l'acide hypophosphorique et sur de nouveaux hypophosphates ; P. DRAWE (D. ch. G., t. 21, p. 3401).

— L'auteur modifie le procédé Salzer, en remplaçant l'eau qui baigne les bâtons de phosphore par une solution d'acétate de sodium à 25 0/0 ; le rendement est ainsi presque doublé (170 gr. environ de phosphore ont fourni 93 gr. d'hypophosphate disodique cristallisé $\text{Na}^2\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$).

L'auteur a cherché à préparer par voie de précipitation divers hypophosphates métalliques, notamment celui de nickel. Lorsqu'on mélange des solutions de sulfate de nickel et d'hypophosphate acide de sodium, en ajoutant de l'acétate de sodium pour neutraliser l'acide sulfurique et rendre la précipitation complète, on obtient un précipité vert clair de composition variable. Celui-ci renferme au moins deux espèces distinctes, car, au microscope, on voit deux sortes de cristaux : des prismes et des tables hexagonales. Si l'on supprime l'acétate de sodium, les prismes se forment seuls. D'autre part, si l'on remplace l'hypophosphate acide de sodium par le sel neutre $\text{Na}^2\text{P}^2\text{O}^6 + 10\text{H}^2\text{O}$, on voit apparaître les mêmes cristaux microscopiques des deux variétés. L'emploi de ce sel neutre permet de préparer à l'état de pureté le corps cristallisé en lamelles hexagonales, et, pour l'obtention du corps prismatique, il est plus avantageux à employer que le sel disodique.

Le sel prismatique constitue l'*hypophosphate de nickel*



il se prépare lorsqu'on verse une solution étendue et chaude d'hypophosphate tétrasodique dans une solution chaude de sulfate de nickel en excès ; il faut avoir soin d'agiter.

Quant aux lamelles hexagonales, elles sont formées par un *hypophosphate de sodium et de nickel* $\text{NiNa}^2\text{P}^2\text{O}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$; on obtient ce sel à l'état de pureté lorsqu'on verse en minces filets, et en agitant constamment, une solution très étendue et glacée de sulfate de nickel dans une solution d'hypophosphate neutre de sodium en excès.

On obtient des sels analogues avec d'autres solutions salines, ainsi :



Tous ces sels sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus; les sels doubles se décomposent par l'eau. Chauffés à l'air, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis se décomposent en s'oxydant incomplètement. Le sel de cadmium donne du phosphore et du phosphate; les sels de nickel et de cobalt s'oxydent partiellement à l'état de phosphates.

L. B.

Sur les combinaisons de l'anhydride arsénieux avec l'iodure et le bromure de sodium; Fr. RÜDORFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3051). — L'auteur a étudié précédemment (*Ibid.*, t. 19, p. 2668; *Bull.*, t. 47, p. 110) les combinaisons de l'anhydride arsénieux avec les sels haloïdes de potassium ou d'ammonium.

Combinaison bromosodique. — On fait bouillir 350 centimètres cubes d'eau avec 20 grammes d'anhydride arsénieux et 120 grammes de bromure de sodium; on filtre à chaud et on laisse refroidir dans un vase où l'on a déposé des lames de verre. Par refroidissement, la combinaison cristallise sur celles-ci en tables hexagonales microscopiques, ressemblant à du talc. On lave à l'eau froide, on essore et on sèche à l'air. On pulvérise alors le sel et on le dessèche de nouveau à 130°; l'analyse a fourni des nombres voisins de la formule $\text{NaBr}, 2\text{As}^2\text{O}^3$, avec léger excès de bromure. La combinaison ne peut être purifiée par recristallisation dans l'eau pure; celle-ci la dédouble à chaud en ses deux constituants et sépare de l'anhydride arsénieux. Il faut donc, pour qu'elle prenne naissance, un excès de bromure de sodium.

Combinaison iodosodique. — On obtient de même la combinaison $\text{NaI}, 2\text{As}^2\text{O}^3$, en partant d'une solution bouillante de 60 grammes d'iodure de sodium et 22 grammes d'anhydride arsénieux dans un demi-litre d'eau; petites lamelles hexagonales semblables aux précédentes. Traité par l'eau bouillante pure, le sel se résout en ses éléments; il faut donc un excès d'iodure dans la solution pour qu'il puisse s'engendrer. Si, lors de la préparation, on a soin de saturer en partie l'anhydride arsénieux par un peu de soude ou de carbonate de sodium, un moindre excès d'iodure de sodium suffit pour la production de la combinaison.

Quant au chlorure de sodium, il n'a pas fourni de combinaison semblable.

L. B.

Sur des fluosels du vanadium et des métaux analogues; E. PETERSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3257). — Cette note est le résumé d'un mémoire plus détaillé qui vient de paraître à Copenhague, en langue danoise. Les sels qui vont être énumérés ont été préparés en dissolvant les oxydes dans l'acide fluorhydrique et ajoutant divers fluorures.

I. — *Fluosels des sesquioxydes.*

1. $V^3F^{16} + 6H^2O$, grands rhomboèdres, vert foncé, très solubles.

2. $V^3F^{16}, 4KFl + 2H^2O$, poudre cristalline vert clair, peu soluble.

3. $V^3F^{16}, 6AzH^4Fl$, petits octaèdres réguliers vert d'herbe.

4. $Cr^3F^{16}, 6AzH^4Fl$, octaèdres réguliers d'un vert un peu plus sombre, déjà décrits par M. Wagner (*D. ch. G.*, t. 19, p. 896; *Bull.*, t. 47, p. 184).

5. $Ti^3F^{16}, 6AzH^4Fl$, petits octaèdres réguliers violet rouge, décrits par M. Piccini (*C. R.*, t. 97, p. 1064; *Bull.*, t. 44, p. 260).

6. $Al^3F^{16}, 6AzH^4Fl$, poudre cristalline d'un blanc éclatant, peu soluble (cryolithe à base d'ammonium).

7. $V^3F^{16}, 4AzH^4Fl + 2H^2O$, assez gros cristaux vert-émeraude, d'aspect octaédrique, mais non isotropes.

8. $V^3F^{16}, 2AzH^4Fl + 4H^2O$, agrégats lamellaires, d'un vert plus sombre.

9. $V^3F^{16}, 5NaFl + H^2O$, poudre cristalline vert clair, peu soluble.

10. $V^3F^{16}, 2CoFl^3 + 14H^2O$, petits prismes clinorhombiques vert sombre.

11. $Cr^3F^{16}, 2CoFl^3 + 14H^2O$, prismes clinorhombiques vert sombre.

12. $V^3F^{16}, 2NiFl^3 + 14H^2O$; prismes clinorhombiques vert d'herbe.

13. $Cr^3F^{16}, 2NiFl^3 + 14H^2O$, prismes clinorhombiques vert émeraude.

Les sels 10, 11, 12 et 14 sont isomorphes. On voit par ce fait et par l'isomorphisme des sels 3, 4, 5 et 6 que le sesquioxyde de vanadium est comparable à l'alumine et aux sesquioxydes analogues.

II. — *Fluosels (et oxyfluosels) du bioxyde de vanadium.*

14. $\text{VOFl}^3, 3\text{AzH}^4\text{Fl}$, petits octaèdres bleus, presque réguliers, mais anisotropes.

15. $\text{VOFl}^3, 2\text{AzH}^4\text{Fl} + \text{H}^2\text{O}$, assez gros prismes bleu foncé, décrits par M. Baker (*Chem. soc.*, t. 33).

16. $4\text{VOFl}^3, 7\text{AzH}^4\text{Fl} + 5\text{H}^2\text{O}$, agrégats lamellaires d'un bleu plus foncé encore.

17. $4\text{VFl}^4, 2\text{AzH}^4\text{Fl} + x\text{H}^2\text{O}$, petits prismes bleu verdâtre, stables seulement en solution fluorhydrique très acide.

18. $3\text{VOFl}^3, 7\text{KFl}$,

19. $\text{VOFl}^3, 2\text{KFl}$,

20. $3\text{VOFl}^3, 8\text{NaFl} + 2\text{H}^2\text{O}$,

} poudres cristallines peu solubles,
bleu clair.

III. — *Fluosels et oxyfluosels de l'anhydride vanadique, etc.*

21. $\text{VOFl}^3, 2\text{KFl}$, poudre cristalline incolore.

22. $2\text{VOFl}^3, 3\text{KFl}, \text{HFl}$, prismes blancs, très brillants.

23. $\text{VFl}^5, \text{VOFl}^3, 4\text{KFl}$, agrégats de très fines aiguilles incolores.

24. $\text{VO}^2\text{Fl}, 2\text{KFl}$, prismes hexagonaux très brillants, jaune d'or.

25. $2\text{VO}^2\text{Fl}, 3\text{KFl}$, prismes jaune clair.

26. $5\text{VOFl}^3, 9\text{AzH}^4\text{Fl}, 3\text{HFl}$, prismes incolores à éclat mat.

27. $\text{VO}^2\text{Fl}, 3\text{AzH}^4\text{Fl}$, assez grands cristaux jaune paille, sans doute orthorhombiques, simulant des octaèdres réguliers.

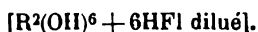
28. $4\text{VO}^2\text{Fl}, 7\text{AzH}^4\text{Fl}, \text{HFl}$, agrégats blancs nacrés.

29. $2\text{Nb}^2\text{O}^5, 3\text{KFl} + 5\text{H}^2\text{O}$, poudre cristalline d'un blanc éclatant, peu soluble.

30. $\text{Nb}^2\text{O}^5, \text{KFl} + 3\text{H}^2\text{O}$, prismes incolores.

Les sels 29 et 30 sont comparables aux combinaisons de fluorure de potassium et d'anhydride vanadique décrites par M. Ditte (*C. R.*, t. 105, p. 1067; *Bull.*, t. 49, p. 632); les sels de VO^2Fl ressemblent au composé $3\text{NbO}^2\text{Fl}, 2\text{KFl}$, de MM. Nilson et Pettersson. Les sels 3, 14 et 27 sont sensiblement isomorphes. Les corps 14, 19 et 27 sont vraisemblablement identiques avec ceux décrits par MM. Piccini et Giorgio (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1944).

L'auteur a en outre mesuré la chaleur de neutralisation des sesquioxides hydratés par l'acide fluorhydrique



Il a trouvé respectivement pour les hydrates ferrique, chromique et pour $\text{V}^3(\text{OH})^6$ les nombres de calories 47500, 50330 et 52240.

L. B.

Sur les fluoxymolybdates d'ammonium; F. MAURO (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 120). — *Fluoxymolybdate tri-ammonique* $\text{MoO}^3\text{Fl}^3.3\text{AzH}^4\text{Fl}$. — On l'obtient en exposant au bain-marie une solution de molybdate d'ammonium dans un excès de fluorure d'ammonium additionné d'acide fluorhydrique. Il cristallise en prismes orthorhombiques.

Fluomolybdate d'ammonium $\text{MoO}^3.2\text{AzH}^4\text{Fl}$. — On l'obtient par addition d'ammoniaque à la solution du corps précédent. Le précipité obtenu peut être transformé en cristaux par dissolution dans un liquide renfermant de l'ammoniaque et du fluorure d'ammonium et évaporation à l'air. Il forme des cristaux prismatiques décomposables par l'eau et par une température supérieure à 200° .

Fluoxymolybdate diammonique $\text{MoO}^3\text{Fl}^2.2\text{AzH}^4\text{Fl}$. — Ce corps s'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution du corps précédent dans l'acide fluorhydrique aqueux. On obtient ainsi de larges lamelles rectangulaires, douées d'éclat vitreux et se ternissant rapidement à l'air.

Fluomolybdate d'ammonium + molybdate d'ammonium $\text{MoO}^3\text{Fl}^2.4\text{AzH}^4\text{Fl} . (\text{AzH}^4)^3\text{MoO}^4$. — Ce sel se dépose des eaux-mères du composé $\text{MoO}^3.2\text{AzH}^4\text{Fl}$. Il cristallise en octaèdres transparents, se ternissant et se colorant d'une teinte verdâtre au bout de quelques jours d'exposition à l'air.

Dimolybdate d'ammonium $2\text{MoO}^3(\text{AzH}^4)^3\text{H}^2\text{O}$. — On dissout $\text{MoO}^3.2\text{AzH}^4\text{Fl}$ dans l'ammoniaque et on abandonne la solution à une cristallisation lente. Il se dépose des pyramides appartenant au système monoclinique.

G. DE B.

Sur les combinaisons ammoniacales de l'iridium; W. PALMAER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 15). — Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition de l'ammoniaque sur un chlorure d'iridium (soit chlorure irideux IrCl^3) ou Ir^2Cl^6 , soit chlorure iridique IrCl^4) ou sur du chloro-iridate ou chloro-iridite de sodium, on voit se former trois sels inégalement solubles, qui sont des combinaisons du chlorure irideux avec l'ammoniaque en trois proportions différentes.

Le corps le moins soluble se présente en tables quadratiques, microscopiques, d'une couleur orangée; il est inattaquable par l'acide sulfurique, même concentré et chaud. L'analyse conduit à lui donner la formule $\text{IrCl}^3.3\text{AzH}^3$.

Le second sel forme des octaèdres grenat foncé, assez solubles dans l'eau chaude. La forme cristalline dérive du système orthorhombique ($a : b : c = 0,9844 : 1 : 1,5512$); il est isomorphe avec

les chlorures chloropurpuréo-cobaltique et rhodique. Comme sa formule est $\text{IrCl}^3,5\text{AzH}^3$, il convient de lui donner le nom de *chlorure chloropurpuréo-iridique*.

Ce sel, broyé avec l'acide sulfurique concentré, fournit, si on reprend par l'eau, qu'on reprécipite par l'alcool et qu'on fasse cristalliser dans l'eau, un *sulfate chloropurpuréo-iridique* $\text{IrClSO}^4,5\text{AzH}^3+2\text{H}^2\text{O}$, en beaux cristaux clinorhombiques jaune brunâtre clair, efflorescents dans le vide sec, ou à 100° sous la pression ordinaire.

En traitant le sel précédent par le nitrate de baryum, on obtient le *nitrate chloropurpuréo-iridique* $\text{IrCl}(\text{AzO}^3)^3,5\text{AzH}^3$ en étoiles cristallines jaune clair.

Quant au chlorure ammoniacal le plus soluble dans l'eau, on réussit à le faire cristalliser en aiguilles jaunes très tendres, au sein de l'alcool faible. L'analyse a conduit à la formule $\text{IrCl}^3,4\text{AzH}^3$. Ce sel, broyé avec de l'acide sulfurique concentré, donne un sulfate $(\text{IrCl},4\text{AzH}^3)^2\text{SO}^4+2\text{H}^2\text{O}$, en petits prismes jaunes raccourcis.

Ce travail sera continué, et la suite contiendra une critique des expériences de M. Skoblikoff (*Journ. prakt. Ch.*, t. 58, p. 31), sur les combinaisons ammoniacales du chlorure iridique et du bichlorure d'iridium, $\text{IrCl}^2(?)$.

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la réaction mutuelle des amides et des alcools; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 24). — L'auteur communique le présent mémoire comme un extrait de la thèse de M. A. Bonz (*Tubingen*, 1888).

La formation des amides au moyen des éthers et de l'ammoniaque est une réaction réversible et soumise comme telle aux lois de MM. Guldberg et Waage; seulement la réaction directe l'emporte beaucoup sur la réaction inverse. Autrement dit, soit, lorsque l'équilibre est atteint, p le poids d'amide, p' celui de l'ammoniaque, q celui de l'éther et q' celui de l'alcool, on a, pour une certaine température :

$$\frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = x^2,$$

où x^2 est une constante assez petite.

La constante x^2 croît avec la température; si donc on veut avoir

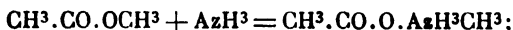
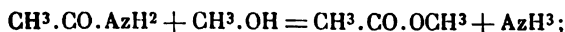
le meilleur rendement en amide, il faut opérer à une température aussi basse que possible. Il est vrai que la réaction marche alors moins vite.

La constante croît aussi à la fois avec le poids moléculaire de l'acide de l'éther et avec celui de l'alcool. Ainsi, à la température de 210°, elle est égale à 0,07 pour l'acétate d'éthyle et à 0,232 pour l'isobutyrate de butyle. Pour les alcools secondaires et tertiaires, la quantité x est très faible.

Conformément aux lois de Guldberg et Waage, la quantité x croît, lorsqu'il se trouve dans le mélange un excès d'éther, et s'abaisse au contraire en présence d'un excès d'ammoniaque. Donc l'éther favorise et l'ammoniaque entrave l'amidification.

Toutes ces déterminations expérimentales offrent diverses causes d'erreur et difficultés. Ainsi, il faut, pour déterminer x à une certaine température, lorsque l'équilibre est atteint, refroidir le tube aussi brusquement que possible et en analyser aussitôt le contenu ; autrement, l'équilibre aurait eu le temps de se modifier sensiblement.

Une autre difficulté résultant d'une très curieuse réaction secondaire est la suivante : soit en présence, par exemple, de l'acétamide et de l'alcool méthylique, ils donnent de l'acétate de méthyle et de l'ammoniaque. Mais ces deux derniers corps peuvent se combiner, comme dans la méthode de Hofmann, pour donner de l'acétate de méthylamine. Ce sel peut, par déshydratation, s'amidifier à l'état de méthylacétamide. D'autre part, l'ammoniaque déplace la méthylamine de son acétate. En résumé, on a :



En fait, on obtient d'assez grandes quantités d'amines ; fort heureusement, les sels ammoniums substitués n'ont pas d'influence perturbatrice marquée ; l'auteur s'en est assuré directement.

Une trace d'acide mélangé à l'amide active notablement l'éthérification ; un grand excès d'acide n'agit guère plus qu'un très léger excès.

On avait donc préparé les amides à l'état parfaitement pur et sec ; elles sont alors tout à fait neutres et inodores. L'acétamide avait été desséchée dans le vide au voisinage d'acide sulfurique et de chaux ; les autres amides recristallisées dans l'alcool fort et

lavées avec ce liquide. Elles offraient alors les points de fusion suivants : acétamide, 81-82°; propionamide, 79-80°; butyramide, 115°; isobutyramide, 129°.

L. B.

Sur un nouveau sel voisin du ferrocyanure de potassium; F. MAHLA (*D. ch. G.*, t. 22, p. 111). — Lorsqu'on épuise par l'eau froide le mélange ayant servi à l'épuration du gaz de l'éclairage et qu'on fait une précipitation fractionnée de cette liqueur par le chlorure ferrique, on trouve que les dernières portions, au lieu de donner du bleu de Prusse, fournissant un précipité violet foncé. Ce précipité, traité par les alcalis, même l'ammoniaque, donne de l'oxyde ferrique et une solution jaune qui, après neutralisation, précipite en violet par le chlorure ferrique, sous forme de flocons ou même d'une gelée très cohérente.

La solution jaune, obtenue en traitant le précipité violet par un alcali, laisse déposer par l'ébullition un peu d'un précipité rouge brun renfermant du fer et du cyanogène. On peut alors concentrer dans le vide, ou par l'action d'une très douce chaleur, et on obtient comme résidu d'évaporation un sel très soluble dans l'eau. (Il est bon d'avoir soigneusement lavé le précipité violet, d'employer un excès de celui-ci, et d'avoir une lessive de potasse bien exempte de chlorure.)

Le sel en question cristallise confusément en petites lamelles; il ressemble assez au ferrocyanure de potassium, mais il est d'une nuance jaune plus prononcée. Il est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'alcool ordinaire, ce qui le distingue du ferrocyanure. Une solution aqueuse et concentrée de ce sel est non miscible à l'alcool, à la façon des solutions de carbonate potassique.

Le sel renferme de l'eau de cristallisation, dont la plus grande partie se dégage à 100-120°. Un peu d'eau reste fixée opiniâtrément, même à la suite d'un chauffage prolongé à 125°. Les propriétés chimiques ressemblent en général à celles du ferrocyanure, sauf sur les points suivants : par les sels ferriques, précipité *violet*; par les sels cuivriques, précipité *vert perroquet*; par les sels de cobalt, précipité *rose chair*.

On a effectué l'analyse complète du sel de potassium; auparavant, l'auteur fait remarquer qu'il est impossible d'effectuer, dans l'oxygène, une combustion régulière et parfaite d'un sel, tel que le ferrocyanure de potassium, si l'on opère sur ce corps seul. Mais si l'on a soin de mélanger la matière à brûler avec de l'alumine très

divisée, l'alcali passe à l'état d'aluminate et le carbone brûle sans perte.

Les nombres ainsi trouvés ont conduit, pour le sel supposé anhydre, à la formule $K^3FeC^3Az^5$ (1). L. B.

Sur la séparation des divers hydrocarbures constituant la paraffine brute; F. KRAFFT (*D. ch., G.*, t. 31, p. 2256). — En soumettant à une série de distillations fractionnées dans le vide ($H = 15^{\text{mm}}$) la paraffine brute fondant de 30 à 35° , l'auteur est parvenu à isoler les hydrocarbures saturés de C^{17} à C^{23} , qu'il a achevé de purifier par cristallisation dans l'alcool. Nous donnerons seulement ici les constantes physiques de ces composés.

	Point de fusion.	Point d'ébullition $H = 15^{\text{mm}}$.	Densité à la température de fusion.
Heptadécane $C^{17}H^{36}$	22,5	170	0,7767
Octodécane $C^{18}H^{38}$	28	181,5	0,7768
Nonadécane $C^{19}H^{40}$	32	193	0,7774
Eicosane $C^{20}H^{42}$	36,7	205	0,7779
Heneicosane $C^{21}H^{44}$	40,4	215	0,7783
Docosane $C^{22}H^{46}$	44,4	224,5	0,7782
Tricosane $C^{23}H^{48}$	47,7	234	0,7785

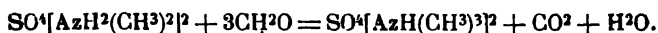
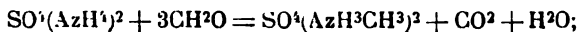
O. S. P.

Sur une réaction de l'aldéhyde formique; J. PLÖCHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2117). — Lorsqu'on traite à froid une solution neutre d'aldéhyde formique par le chlorure d'ammonium ou un autre sel ammoniacal, cette solution devient fortement acide, et si l'on chauffe au bain-marie, on observe un dégagement régulier d'acide carbonique. Avec 10 grammes de sulfate d'ammonium et 150 grammes d'aldéhyde formique à 16 0/0,

(1) Nous devons dire que la description d'un sel, très probablement identique avec le précédent, a été donnée par M. J.-A. Muller (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 992; *Bull.*, t. 47, p. 955). L'existence d'un corps précipitant en violet par les sels ferriques se trouvant dans les masses d'épuration du gaz, avait été entrevue par MM. Ortlieb et Schutzenberger (*Bull.*, t. 44, p. 449). M. Muller a fait une étude bien complète du sel de potassium correspondant, et ses observations coïncident presque sur tous points avec celles de M. Mahla. Il y a cependant une divergence au sujet de la composition, M. Muller, ayant trouvé pour son sel la composition $K^3FeC^3Az^5O + 3,5H^2O$. La formule de M. Mahla, pour le sel anhydre, diffère donc par CO en moins. M. Muller faisant remarquer que son sel diffère du ferrocyanure par la substitution de CO à CAz, lui donne le nom de *carbonyl-ferrocyanure* de potassium. (N. de la R.)

la réaction est terminée au bout de cinquante heures. Le mieux, pour éviter de perdre de l'aldéhyde, est d'opérer dans un vase clos, qu'on ouvre de temps à autre pour laisser échapper l'acide carbonique. Le produit de la réaction, évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, renferme en majeure partie du sulfate de triméthylamine, mélangé d'une petite quantité de sulfate de formodiméthylamine. On peut isoler les deux corps en préparant leurs chloroplatinates.

L'auteur pense que la réaction se passe en trois phases, exprimées par les équations suivantes :



Il y aurait, de plus, formation intermédiaire des dérivés formyliques de la monométhylamine et de la diméthylamine.

Cette hypothèse est rendue probable par ce fait qu'en chauffant le chlorhydrate de monométhylamine ou de diméthylamine avec de l'aldéhyde formique, on obtient le chlorhydrate de triméthylamine, qui lui-même n'est plus altéré en présence d'aldéhyde formique.

A. FB.

Sur la détermination du poids moléculaire de la paraldehyde formique par la méthode cryoscopique de Raoult; B. TOLLENS et F. MAYER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3503). — Les auteurs ont trouvé, au moyen de la méthode de Raoult, que l'aldéhyde formique, préparée en dissolvant le trioxyméthylène dans l'eau surchauffée, possède bien le poids moléculaire 30, correspondant à la formule CH^2O (*Ibid.*, p. 1566; *Bull.*, t. 50, p. 304). Dans le présent mémoire, ils font remarquer qu'à la température ordinaire une solution aqueuse d'aldéhyde formique conservée en vase clos ne subit aucune polymérisation spontanée et qu'après six mois on trouve bien encore le poids moléculaire CH^2O . Ces solutions possèdent une odeur forte et piquante, ce qui prouve la volatilité de l'aldéhyde formique. Mais si l'on essaye de les concentrer, soit au bain-marie, soit dans le vide sec, elles se transforment en un résidu insoluble de trioxyméthylène $(\text{CH}^2\text{O})^3$.

Cependant cette transformation ne se fait pas en une seule fois; si l'on suit la concentration de la liqueur, on voit d'abord apparaître un dépôt peu cohérent, floconneux, et ce n'est qu'ensuite que ce dépôt se change en croûtes dures de trioxyméthylène.

Le dépôt peu cohérent engendré d'abord jouit de la propriété

de se redissoudre dans l'eau au bout d'environ une demi-heure, propriété qui n'appartient nullement au trioxyméthylène. Or, si l'on prend cryoscopiquement le poids moléculaire de la substance entrée en dissolution, on trouve des nombres qui tendent vers 60, à mesure qu'on a moins attendu pour opérer et qui, si on laisse s'écouler quelques heures, s'abaissent rapidement vers la valeur 30. Le corps dissous est donc sans doute $(\text{CH}^2\text{O})^2$, il convient de lui donner le nom de *paraldéhyde formique*; on voit que ses solutions sont instables et se transforment spontanément en aldéhyde formique normale.

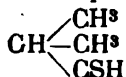
Nous avons donc en tout trois variétés polymériques de composition centésimale CH^2O , se rapportant à l'aldéhyde formique, sans compter l' α -trioxyméthylène de M. Pratesi (*Gazz. chim. ital.*, t. 14, p. 139), en aiguilles flexibles, fusibles à 60-61°, sublimes sans décomposition, et non retransformables en aldéhyde formique.

L. B.

Action du soufre sur l'aldéhyde para-isobutyrique; G. A. BARBAGLIA (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 85).

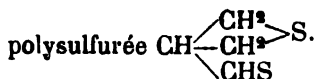
— L'auteur a démontré, il y a quelque temps, qu'en chauffant à 150°, pendant huit heures, de l'aldéhyde isobutyrique avec du soufre, il se formait facilement une aldéhyde sulfurée. Avec la paraldéhyde correspondante (formée de 3 mol. d'aldéhyde isobutyrique), l'action est beaucoup plus lente; elle n'a lieu qu'à 180°, lorsque le polymère se transforme en aldéhyde simple.

Les produits de la réaction sont l'aldéhyde thio-isobutyrique



et l'acide isobutyrique $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$. La formation

de ces produits étant accompagnée d'une grande quantité d'hydrogène sulfuré, il est probable qu'il se forme également l'aldéhyde



G. DE B.

Sur l'acide thio-isovalérianique; G. DE VARDA (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 91). — On chauffe progressivement, jusque vers 158°, un mélange de 100 parties d'acide isovalérianique et 100 parties d'acide chlorosulfurique. Le produit obtenu est noir et épais. On enlève l'acide chlorhydrique et l'acide isovalérianique inaltéré, par un courant de vapeur d'eau. On reprend le résidu par du carbonate de plomb et une grande quantité d'eau

bouillante ; on filtre, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré et on évapore dans le vide sur l'acide sulfurique.

L'acide thio-isovalérianique $C^3H^{10}SO^5$ forme un corps cristallin déliquescent, se décomposant à la température du bain-marie.

Sel de plomb $C^3H^8SO^3Pb + 2H^2O$. — Purifié par des cristallisations répétées dans l'eau, ce sel se présente sous la forme de tables incolores, douées d'une saveur douceâtre et peu solubles dans l'eau (0,5 0/0).

Sel de baryum $C^3H^8BaSO^5 + H^2O$. — Ressemble au précédent. Sa saveur est amère et astringente. Il est aisément soluble dans l'eau. La formule de structure de l'acide thio-isovalérianique n'est pas encore fixée avec certitude.

G. DE B.

Action du soufre sur l'aldéhyde benzoïque; A. GAZZARRINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 90). — En chauffant à 190°, en vase clos, 25 parties d'aldéhyde benzoïque avec 12 parties de soufre, on obtient une masse solide dans laquelle on distingue des lamelles micacées et de longues aiguilles soyeuses. Le corps obtenu est un mélange d'acide benzoïque et d'un corps sulfuré qui n'a pu être isolé et qui a une grande tendance à se transformer en acide benzoïque, avec élimination d'hydrogène sulfuré.

G. DE B.

Sur la nature de l'acide tétrique et de ses homologues; R. MOSCHELES et H. CORNELIUS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2603). — On a indiqué deux constitutions pour l'acide tétrique de Demarçay. Wedel en fait un acide succinylsuccinique dialcylé; Pawlow, un acide acétacrylique.

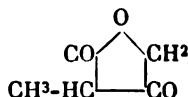
Les auteurs ont préparé des éthers éthyliques de l'acide tétrique et de deux de ses dérivés, l'acide pentinique et l'acide phényltétrique, qu'on obtient en partant de l'éther benzylacétylacétique. Les deux derniers sont des liquides huileux, tandis que le premier, l'éther tétrique, qui bout à 180° sous une pression de 70 millimètres, donne des cristaux soyeux, fondant à 30°. On a constaté que, par leurs propriétés physiques tant que chimiques, ces éthers n'avaient aucun rapport avec les éthers succinylsucciniques. D'un autre côté, les tentatives pour alcoyler l'éther succinylsuccinique n'ont pas donné de corps analogues aux acides tétrique et pentinique.

L'éther tétrique ne donne pas de combinaison avec la phénylhydrazine, ce qui empêche d'admettre, comme Pawlow, que l'acide tétrique soit un acide acétacrylique.

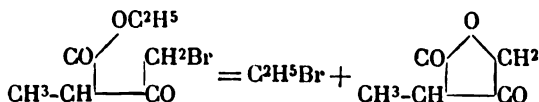
L'éther benzoylacétique α -méthylé, ainsi que l'éther oxalylpropionique de M. Wislicenus, ne fournissent pas par saponification d'acides analogues à l'acide tétrique. Pour la formation de l'acide tétrique, en partant de l'acide α -méthylacétylacétique, il faut qu'il y ait au moins un atome d'hydrogène de libre attaché à l'atome de carbone qui se trouve dans la position γ . Cela résulte des expériences de MM. Conrad et Guthzeit sur la constitution de l'éther acétylacétique bromé.

L'éther α -diméthylacétylacétique ne fournit pas non plus de dérivé tétrique, ce qui prouve que le carbone qui se trouve dans la position α doit aussi être lié à un atome d'hydrogène libre. Au contraire, les acides propiopropioniques de Hantzsch et O. Wohlbrück et l'acide acétylsuccinique ont pu, après bromuration, être transformés en dérivés de l'acide tétrique. La dernière combinaison est un éther acide de l'acide carboxytétrique, qui cristallise dans la benzine en lamelles incolores et fond à 95° .

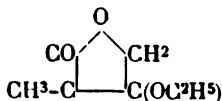
Enfin, le fait de la production de l'acide tétrique, avec départ de bromure d'éthyle, en partant de l'éther méthylacétylacétique monobromé, conduit les auteurs à donner à l'acide tétrique la formule de constitution



et à représenter cette synthèse par l'équation :



Michaël est arrivé, par des considérations théoriques (*Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 690) à la même formule. Il admet que, dans l'éthérification, le groupe $-\text{CH}-\text{CO}-$ devient $-\text{C}=\text{C}(\text{OH})-$, et que l'éther tétrique a pour formule



ce qui explique pourquoi cet éther ne donne pas, avec la phénylhydrazine, de produit de condensation, tandis que l'acide libre en fournit un.

Phénylhydrazide de l'acide pentinique. — On dissout une molécule d'acide pentinique et une molécule de phénylhydrazine dans

l'acide scétique à 50 0/0. Au bout de quelque temps, il se sépare une huile qui cristallise par le froid. On fait recristalliser la combinaison dans l'alcool.

Amide tétrique. — On obtient aisément ce corps en chauffant à 150° l'acide tétrique avec l'ammoniaque alcoolique. Il fond à 212°, et par ébullition avec l'acide chlorhydrique se transforme à nouveau en acide tétrique.

Acide bromotétrique. — Les auteurs n'ont pu observer le produit d'addition décrit par Demarçay. Ils ont obtenu un produit de substitution cristallisant bien et fondant à 75°.

Acide phényltétrique. — On obtient cet acide en chauffant au bain-marie l'acide benzylacétylacétique monobromé. Cet acide est insoluble dans l'eau ; l'action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique et du chlorure de benzoyle le transforment en un acide benzoylé fusible à 110°, que les alcalis dédoublent en acide benzoïque et acide phényltétrique.

L. BV.

Sur quelques homologues du diacétyle ; H. de PECHMANN et R. OTTO (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2140). — Les auteurs annoncent qu'ils s'occupent de l'étude des homologues du diacétyle, dont la liste suit ; chaque terme de cette série dérive du précédent par la substitution d'un groupe *acétyle*

Diacétyle, bouillant à.....	88°
Acétylpropionyle, bouillant à.....	108
Acétylbutyryle, bouillant à.....	128
Acétylisobutyryle, bouillant à.....	116 (?)
Acétylisovaléryle, bouillant à.....	137,5
Acétylisocaproyle, bouillant à.....	165 (?)
Acétylcrotonyle.....	"

A. FB.

Sur le triméthylène et la formation d'alcool allylique au moyen de la dichlorhydrine symétrique ; H. TORNÖE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1282). — Depuis que Hübner et Müller ont obtenu l'alcool allylique par l'action du sodium sur la dichlorhydrine symétrique en solution étherée, dans une réaction dont l'explication incomplète se fondait sur la non-existence des isomères du propylène et de l'alcool allylique, Freund et Gustavson ont obtenu le triméthylène, isomère du propylène, et on peut se demander si l'alcool allylique de Hübner et Müller est bien l'alcool allylique ordinaire.

Après avoir complété l'étude de Freund et de Gustavson en pré-

nant la densité du triméthylène, préparé au moyen du bromure de triméthylène, de la poudre de zinc et de l'alcool et convenablement purifié, l'auteur a étudié la réaction de Hübner et de Müller.

La dichlorhydrine employée, préparée au moyen de l'épichlorhydrine pure, bouillant à $113^{\circ},8$, bouillait à $173^{\circ},5-175^{\circ},5$. On en dissout 50 grammes dans 150 à 200 grammes d'éther anhydre et on ajoute en une fois la quantité de sodium calculée. On a soin de refroidir fortement. Lorsque tout le sodium a disparu, on ajoute de l'eau, et on distille la couche aqueuse tant qu'il passe de l'alcool allylique. On sépare l'alcool par l'action du carbonate de potassium sec; la couche étherée, séchée également sur du carbonate de potassium, est soumise à la distillation fractionnée. Avec 100 grammes de dichlorhydrine, on obtient 23 grammes d'alcool presque pur. Cet alcool renferme une petite quantité d'un corps chloré, dont on se débarrasse en chauffant l'alcool à 70° , dans un tube avec de la potasse solide. Il se sépare, dans cette opération, une huile répondant à la formule $(C^{10}H^{18}O^*)^*$, qui bout à $227-229^{\circ}$ et fournit pendant sa distillation, soit par décomposition, soit par polymérisation, un corps solide blanc. Pendant la préparation de l'alcool, il se dégage un gaz qui n'a pu être isolé.

L'alcool allylique ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'alcool ordinaire. L'acétate correspondant bout à $103-105^{\circ}$. L'auteur a préparé comparativement différents dérivés, faciles à obtenir purs, de son alcool et de l'alcool du commerce; les résultats obtenus conduisent à affirmer l'identité des deux alcools.

Les bromures de ces deux alcools bouillent respectivement à $70^{\circ},1$ et à $70^{\circ},2$; les sénévols à $151^{\circ},1$ et $151^{\circ},2$. La thiosinamine, qui en dérive, cristallise dans l'alcool en lames hexagonales transparentes qui se ramollissent vers 71° et fondent à $78^{\circ},4$. La masse solidifiée fond de nouveau à $78^{\circ},4$, sans qu'aucune purification change son point de fusion.

L'auteur a également préparé le carbamate d'allyle en partant des deux alcools. On traite par l'ammoniaque le produit de l'action du gaz phosgène sur l'alcool allylique, on évapore à sec, on épuise par l'éther, et le carbamate fortement refroidi cristallise en une masse incolore, difficile à purifier, parce qu'elle est très soluble dans tous les dissolvants. Le corps ainsi obtenu fond à 22° et bout à 203° .

L'auteur s'est proposé de rechercher quelle est la marche de la réaction de Hübner et Müller. Il est arrivé, jusqu'ici, aux conclusions suivantes. Si l'on dissout la dichlorhydrine pure dans de l'éther aqueux en quantité telle qu'il y ait deux fois la quantité d'eau nécessaire à la réaction, et qu'on ajoute ensuite un peu plus que la

quantité calculée d'amalgame de sodium, la réaction semble s'arrêter avant que tout l'amalgame soit décomposé. En fractionnant le produit de la réaction, on obtient une très petite quantité d'alcool allylique et, comme produit principal, une huile chlorée, bouillant à 114°, qui n'est autre que l'épichlorhydrine. Si l'on part directement de l'épichlorhydrine, on constate que la réduction par l'amalgame de sodium marche très lentement, et que le seul produit formé en quantité appréciable est de l'alcool allylique.

L'épichlorhydrine se présente donc, dans cette réaction, comme produit intermédiaire, et comme elle peut se former aussi bien aux dépens de la dichlorhydrine dissymétrique que de la dichlorhydrine symétrique par perte d'acide chlorhydrique, il est probable que la réduction des deux chlorhydrines par l'amalgame de sodium, en présence de l'éther aqueux, donne lieu aux mêmes produits.

A. FB.

Nouvelle classe de lactones dérivées des glycines;
P.-W. ABENIUS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1668). — *Glycolyl-o.-tolylglycine* $C^7H^7.Az$

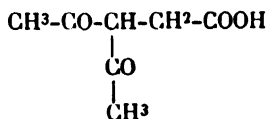
$\begin{matrix} CH^3.CO.OH \\ CO.CH^3.OH \end{matrix}$ — On fait bouillir la chloracétyl-o.-tolylglycine (t. 50, p. 409) avec un excès de lessive de soude. Lorsqu'on neutralise la liqueur, le nouveau corps se dépose en lames hexagonales ou en prismes, solubles dans tous les dissolvants usuels sauf la benzine, fusibles à 143-144°.

Anhydroglycolyl-o.-tolylglycine $C^7H^7.Az$ $\begin{matrix} CH^3.CO \\ CO.CH^3 \end{matrix} > O$. —

Chauffé à 160°, le corps précédent perd de l'eau. On obtient une masse vitreuse, qui cristallise dans l'alcool en longs prismes, fusibles à 108-109°. Cette lactone reprend de l'eau lorsqu'on la dissout à froid dans les alcalis ou à chaud dans les carbonates alcalins.

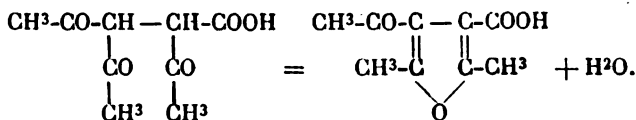
A. FB.

Action de l'anhydride acétique sur l'acide lévulique;
G. MAGNANINI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1523). — Le dérivé acétylé de l'acide lévulique obtenu par Bredt (t. 47, p. 584) peut être considéré comme ayant la constitution :



On pouvait prévoir l'existence d'un dérivé diacétylé, qui, en

perdant de l'eau, se transformerait en dérivé du furfurane



L'auteur a en effet obtenu un corps de cette composition en faisant agir l'anhydride acétique sur l'acide lévulique.

En chauffant 3 grammes d'acide lévulique avec 15 grammes d'anhydride acétique en tube scellé, à 200-225°, on obtient un liquide très coloré, qu'on débarrasse, par distillation dans le vide, de l'excès d'anhydride et de l'acide acétique formé. On épuise le résidu au moyen de l'eau bouillante, on décolore la solution par le noir animal et on obtient par refroidissement des aiguilles qui, purifiées par cristallisation dans l'eau bouillante, fondent à 151,5-152°. Le nouveau corps répond à la formule $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^4$. L'auteur n'a pas encore fixé sa constitution, mais il a étudié le *sel d'argent*, poudre cristalline blanche, très peu soluble dans l'eau, et le *sel de baryum*, $(\text{C}^9\text{H}^9\text{O}^4)_2 \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, qui perd son eau de cristallisation à 110-120°.

A. FB.

Sur l'acide métasaccharique; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1422). — L'identité des propriétés de la diphenylhydrazide saccharique, décrite par M. Maquenne (t. 48, p. 720), et de la diphenylhydrazide métasaccharique obtenue par l'auteur (t. 49, p. 709) pourrait conduire à la conclusion que la dilactone de l'acide métasaccharique, laquelle fournit de la mannite par réduction, et la dilactone, inconnue jusqu'ici, de l'acide saccharique ne sont qu'un seul et même corps, et que les deux acides eux-mêmes sont identiques. Cependant il n'en est rien.

Les sels des deux acides diffèrent. Le métasaccharate neutre de potassium, traité par un excès d'acide acétique ne donne, même après vingt-quatre heures, pas trace d'un corps cristallisé, tandis que le saccharate fournit immédiatement, dans les mêmes conditions, le sel acide en masse cristalline. Le premier de ces sels fournit sans difficulté la dilactone lorsqu'on le décompose par l'acide chlorhydrique, qu'on évapore dans le vide et qu'on épuise le résidu par l'alcool.

L'oxydation du dextrose ou de l'acide gluconique, conduite comme celle de l'acide arabinose-carbonique ne fournit pas la dilactone de l'acide métasaccharique; quand on chauffe cette lactone avec de l'eau, il ne se produit pas d'acide saccharique, il y a décomposition complète.

L'auteur se propose de comparer le dérivé diacétylé de la dilactone métrasaccharique avec la lactone diacétylsaccharique de M. Maquenne.

A. FB.

Sur l'isodulcite (I et II); E. FISCHER et J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1657 et 2173). — Les auteurs ont précédemment affirmé (t. 48, p. 356) que l'isodulcite est, non pas un alcool hexatomique, mais un alcool aldéhydique ou acétonique, de la formule $C^6H^{12}O^8$, qui peut se combiner avec l'eau de la même manière que le chloral ou l'acide glyoxylique. C'est ce qui ressort de la composition de l'osazone, $C^6H^{10}O^3(Az^2H.C^6H^5)^2$, déjà étudiée par Will (t. 48, p. 368) et par Rayman (t. 47, p. 672), et de l'isodulcite-phénylhydrazine (t. 49, p. 362).

La constitution de l'isodulcite semble fixée par les faits suivants : la réduction de l'isodulcite par l'amalgame de sodium ne conduit à aucun résultat, parce qu'on n'obtient que de petites quantités d'un sirop très difficilement cristallisable. Mais l'isodulcite, comme le dextrose, s'unit facilement à l'acide cyanhydrique, fournissant un cyanure qui fixe immédiatement de l'eau pour donner une amide. Cette amide, chauffée avec l'eau de baryte, fournit le sel de baryum d'un acide pentoxycarbonique.

Acide isodulcite-carbonique. — On dissout 100 grammes d'isodulcite dans 200 centimètres cubes d'eau, et on ajoute à la solution 60 grammes d'acide cyanhydrique à 50 0/0. On chauffe 5 centimètres cubes de ce mélange en tube scellé, à 60°, pendant environ une demi-heure, jusqu'à ce qu'il se colore en jaune. On ajoute cette petite portion au reste du mélange, qu'on chauffe en vase clos, au bain-marie, à 40°, pendant cinq ou six heures. Le liquide brun obtenu est évaporé au bain-marie, le résidu dissous dans environ 1 litre d'eau, et évaporé de nouveau en présence de 150 grammes d'hydrate de baryte cristallisé, jusqu'à ce que toute odeur d'ammoniaque ait disparu. On ramène le volume à 1 litre et demi environ, on traite à chaud par l'acide carbonique, puis par le noir animal, et on concentre la liqueur filtrée, presque incolore, jusqu'à cristallisation commençante. On obtient ainsi, avec 100 grammes d'isodulcite, 95 grammes du sel de baryum pur $(C^7H^{13}O^7)^2Ba$, soit 62 0/0 du rendement théorique.

Ce sel de baryum cristallise en lamelles très solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu. L'acide, mis en liberté, se transforme par évaporation de sa solution en lactone $C^7H^{12}O^6$, qui se dépose en masse cristalline. Cette masse, dissoute dans l'alcool et précipitée par l'éther, se pré-

sente sous la forme d'aiguilles blanches groupées concentriquement, qui se ramollissent à 162° et fondent à 168°; elles se décomposent à une température plus élevée, sont très solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans l'éther; leur réaction est neutre.

Réduction de l'acide isodulcité-carbonique. — Traité par l'acide iodhydrique, l'acide isodulcité-carbonique se comporte comme l'acide dextrose-carbonique. Il fournit une lactone, et l'acide *heptylique normal*.

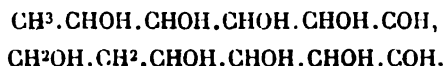
On chauffe pendant dix heures 60 grammes d'isodulcité-carbonate de baryum avec 400 grammes d'acide iodhydrique bouillant à 127°, et 25 grammes de phosphore amorphe. On ajoute à la liqueur le double de son volume d'eau, et on enlève au moyen de l'éther l'huile qui se sépare. Après décoloration de la solution étherée par le mercure métallique et évaporation de l'éther, il reste 50 grammes d'une huile lourde, constituée par un mélange de l'acide gras, d'une lactone et de produits iodés. La lactone présente les propriétés de celle qu'a obtenue Kiliani dans les produits de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide dextrose-carbonique.

On dissout l'huile dans dix fois son volume d'alcool et on la chauffe avec un excès de sodium, qui détruit les produits iodés et la majeure partie de la lactone. On ajoute de l'eau à la solution alcaline, on chasse l'alcool par évaporation, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. On épuise le liquide distillé au moyen de l'éther, et on agite la solution étherée avec une solution de carbonate de sodium. L'acide qui se sépare de nouveau de la solution aqueuse est dissous dans l'éther; par évaporation de l'éther, on obtient 8 grammes d'acide brut, qu'on purifie en passant par le sel de baryum. Il bout à 221-223°, et se solidifie dans un mélange réfrigérant; les lamelles obtenues fondent entre -11° et -10°.

Le sel de *baryum* $(C^7H^{13}O^2)_2Ba$ cristallise en lamelles très solubles dans l'eau chaude. 100 grammes de sa solution dans l'eau saturée à 13°, en renferment 15^r,76. Le sel de *calcium* $(C^7H^{13}O^2)_2Ca + H^2O$ cristallise en fines aiguilles.

Ces faits prouvent bien qu'on a affaire à de l'acide heptylique normal. Si l'on ajoute que l'oxydation de l'isodulcité par le brome (Voy. *Will et Peters* dans le mémoire qui suit) fournit un acide carbonique dont la lactone répond à la formule $C^8H^{10}O^5$; que l'acide isodulcité-carbonique se transforme avec la plus grande facilité en lactone, et renferme très probablement un oxhydryle dans la position γ par rapport au carboxyle; qu'il en est de même de l'acide isodulcétique de Will et Peters (*ibid.*); que, de même que le dextrose ou le galactose, l'isodulcité se laisse très difficilement ré-

duire par l'amalgame de sodium ; on voit qu'il ne reste plus à choisir, pour l'isodulcite, qu'entre les deux formules de constitution suivantes :



La première de ces deux formules est celle qu'il semble le plus rationnel d'admettre.

A. FB.

Sur quelques dérivés de l'isodulcite ; W. WILL et C. PETERS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1813). — Les auteurs ont oxydé l'isodulcite par le brome en employant la méthode indiquée par Kiliani pour l'arabinose. On agite la solution aqueuse d'isodulcite avec un excès de brome ; au bout de deux heures, on chasse le léger excès de ce corps en chauffant ; on neutralise l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent, et on concentre la liqueur au bain-marie. Elle laisse déposer de fines aiguilles fusibles à 148°, répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et l'eau. On les purifie par addition d'éther à leur solution alcoolique.

La composition du nouveau corps est celle de la saccharine, lactone de l'acide saccharique ; il en diffère par son point de fusion, sa solubilité, son pouvoir rotatoire, sa forme cristalline.

Bouillie avec du carbonate de calcium, cette lactone fournit l'*isodulcitonate de calcium* $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)_2\text{Ca}$, masse gommeuse très soluble dans l'eau. Le sel de *baryum*, préparé de la même manière, a le même aspect.

L'acide libre ne peut être isolé ; l'évaporation de ses solutions fournit la lactone.

Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique en présence de phosphore, on obtient une huile, mélange d'une lactone bouillant à 206-212°, encore liquide à -15° , et d'un acide gras non étudié.

Les auteurs ont également obtenu la lactone de l'acide isodulcite-carbonique dont il est question dans le mémoire précédent : sur ce point, leurs recherches confirment celles de MM. Fischer et Tafel.

A. FB.

Sur le rhamnose (isodulcite) ; B. RAYMAN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2046). — L'auteur ajoute quelques faits nouveaux à ceux qu'il a annoncés antérieurement (t. 17, p. 668, et t. 18, p. 632).

Il a oxydé l'isodulcite par l'eau de brome. On ajoute peu à peu

le brome à l'isodulcite en solution concentrée. On se débarrasse du brome par le carbonate d'argent, de l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, fortement concentrée, laisse déposer de fines aiguilles, fusibles à 140-142°, répondant à la formule $C^6H^{10}O^5$ d'une saccharine. Ce corps est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse est lévogyre; $[\alpha]_D = -39^\circ$ environ.

Cette saccharine, lactone d'un acide dont l'auteur n'a pas étudié complètement les sels, se rapproche de la métasaccharine de Kiliani. L'auteur la désigne sous le nom de *rhamnosaccharine*, et le sucre dont elle dérive sous le nom de *rhamnose*.

L'auteur a vérifié, avec les alcools méthylique, isobutylique, amylique, le fait qu'il a déjà constaté avec l'alcool éthylique, et qui a déjà été observé par M. Horsin-Déon (t. 32, p. 123) pour le glucose, à savoir que le pouvoir rotatoire du rhamnose en solution alcoolique est d'autant plus élevé que l'alcool est plus concentré, et d'autant moins que la solution renferme plus d'eau. De plus, les solutions dans les alcools cités plus haut sont lévogyres, comme celles dans l'alcool ordinaire.

A. FB.

Sur le mannose; E. FISCHER et J. HIRSCHBERGER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1805). — Le mannose se produit en même temps que le lévulose, lorsqu'on oxyde la mannite par l'acide azotique. Il a pour formule $C^6H^{12}O^6$. Il constitue une portion du mannitose de Gorup-Besanez. Il forme à froid, avec la phénylhydrazine, une combinaison $C^{12}H^{18}Az^2O^5$, dont les acides le séparent facilement; chauffé pendant quelque temps avec un excès de phénylhydrazine, il donne l'osazone $C^{18}H^{22}Az^2O^4$; il réduit la liqueur de Fehling, est fermentescible, dextrogyre et transformable, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, en mannite.

Mannosephénylhydrazone. — On chauffe pendant huit heures, à 42°, une solution de 200 grammes de mannite dans 1,300 centimètres cubes d'eau avec 650 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,4. Puis on abandonne la liqueur à elle-même pendant un ou deux jours, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide azoteux ait disparu; on neutralise presque complètement par la soude et on ajoute 30 grammes d'urée pour détruire le reste de l'acide azoteux. Quand le dégagement d'azote a cessé, on achève de neutraliser à froid et on ajoute une solution de 100 grammes de phénylhydrazine dans l'acide acétique faible. Il se forme immédiatement un dépôt cristallin jaune de mannosephénylhydrazone, qu'on

lave à l'eau et à l'acétone chaude ; on purifie la masse cristalline blanche par cristallisation dans l'eau chaude. On a ainsi de petits prismes jaunâtres (de 10 à 15 0/0 du poids de mannite employée), solubles dans quatre-vingts à cent fois leur poids d'eau bouillante, presque insolubles à froid, insolubles dans l'alcool absolu, l'acétone, l'éther et la benzine.

Cette hydrazone fond vers 195-200° en se décomposant ; elle réduit fortement à chaud la liqueur de Fehling. Sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu est lévogyre.

Mannose. — On dissout la mannosephénylhydrazone dans quatre fois son poids d'acide chlorhydrique de densité 1,19, refroidi dans un mélange réfrigérant ; la solution rouge laisse déposer, au bout de quelques minutes, du chlorhydrate de phénylhydrazine ; la liqueur filtrée et fortement refroidie en laisse déposer une nouvelle quantité. On étend l'eau-mère de deux fois son volume d'eau glacée et on neutralise par le carbonate de plomb ; la liqueur filtrée renferme le mannose, mélangé de chlorure de plomb et de chlorhydrate de phénylhydrazine. On enlève ce dernier corps et la majeure partie des produits colorés, en ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline et épuisant par l'éther. On traite le liquide aqueux jaune clair par l'acide carbonique, on filtre et on évapore dans le vide au tiers du volume primitif. On se débarrasse du chlorure de baryum en agitant la liqueur avec du sulfate d'argent, de l'argent dissous au moyen de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène sulfuré en chauffant légèrement dans le vide ; finalement on traite la solution par le carbonate de baryum récemment précipité.

La liqueur filtrée, évaporée dans le vide, fournit le mannose à l'état de sirop, qu'on peut dissoudre dans l'alcool absolu et reprécipiter par l'éther absolu. Il est légèrement jaunâtre et n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état cristallisé.

Il est bien moins fortement dextrogyre que le dextrose, dont il se rapproche par toutes ses autres propriétés, au point qu'il serait difficile de l'en distinguer, n'était la faible solubilité de son hydrazone, propriété qu'on ne rencontre chez aucun des sucres connus.

Mannite tirée du mannose. — On réduit le mannose, dissous dans dix fois son poids d'eau, par l'amalgame de sodium à 2 0/0, en neutralisant de temps en temps par l'acide sulfurique. Au bout de huit heures, on concentre, on filtre, on verse la solution dans l'alcool absolu chaud et on évapore la liqueur filtrée. Par addition d'alcool, on obtient des aiguilles de mannite, fusibles à 165°. La

réduction du mannose est beaucoup plus facile que celle du dextrose.

Phénylmannosazone $C^{18}H^{12}Az^2O^4$. — On obtient ce corps en chauffant pendant quatre ou cinq heures, en vase clos, à 100-105°, 1 partie d'hydrazone avec 3 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 4 parties d'acétate de sodium et 80 parties d'eau. On obtient des aiguilles jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu, et qui sont plus solubles dans l'acétone que la phénylglucosazone. Elles fondent à 210°.

La formule de constitution du mannose est probablement, suivant les auteurs :



Sur la fermentation du galactose; B. TOLLENS et W.-E. STONE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1572). — Le galactose est-il fermentescible? C'est là une question à laquelle les auteurs répondent très différemment. M. Bourquelot (*C. R.*, t. 106, p. 283) attribue à la présence de petites quantités d'autres sucres fermentescibles le succès des prétendues fermentations de galactose; suivant lui, le sucre ne serait pas fermentescible. Les auteurs ont repris la question en se servant de galactose parfaitement pur. Ils ont constaté que ce sucre fermente parfaitement avec la levure de bière, bien qu'un peu moins activement que le glucose ou le saccharose, lorsque ses solutions sont additionnées d'éléments nutritifs en quantité suffisante; ils ont employé, comme matière nutritive, l'eau de levure, liquide déjà employé autrefois par M. Pasteur, et que ce savant préparait non pas, comme les auteurs semblent le croire, en laissant simplement la levure en contact avec l'eau mais en faisant une décoction de levure.

A. FB.

Sur la détermination du poids moléculaire de l'arabinose et du xylose (sucre de bois) par la méthode cryoscopique de Raoult; B. TOLLENS, F. MAYER et H. WHEELER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3508). — Les auteurs ont ainsi trouvé les poids moléculaires suivants : pour le dextrose, 188,7; pour l'arabinose, 155,1; pour le sucre de bois, 154,1. Le xylose ou sucre de bois serait donc un isomère de l'arabinose $C^5H^{10}O^5$.

Les auteurs indiquent ensuite quelques prescriptions expérimentales en vue d'augmenter la précision du procédé Raoult en général : 1° toujours plonger le thermomètre de la même quantité dans les liquides congelables et prendre toujours à peu près le

même volume de ceux-ci ; 2° lorsqu'on laisse réchauffer le liquide congelé, bien essuyer l'extérieur du vase et l'envelopper d'ouate.

L. B.

Sur quelques dérivés de l'hexaméthylène-amine ; H. E. L. HORTON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1999). — *Tétrabromure* $C^6H^{12}Az^4.Br^4$. — Ce corps se produit lorsqu'on ajoute du brome ou de l'eau de brome à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine, ou lorsqu'on fait passer de la vapeur de brome entraînée par un courant d'air ou d'acide carbonique sur de l'hexaméthylène-amine sèche, ou lorsqu'on enferme les deux corps dans des vases séparés, sous une cloche. Il suffit de laver à l'éther anhydre le produit rouge brun obtenu pour lui enlever le bromure à l'état de pureté. C'est une masse cristalline rouge brique, douée d'une faible odeur de brome, qui se décompose lorsqu'on essaye de la faire cristalliser dans l'acétone.

Dibromure $C^6H^{12}Az^4.Br^2$. — Le corps précédent, abandonné à l'air, ou mieux sous une cloche, en présence de potasse caustique, perd du brome et se transforme en dibromure, corps jaune, insoluble dans les dissolvants usuels.

Diiodure $C^6H^{12}Az^4.I^2$. — A l'hexaméthylène-amine dissoute dans l'eau, on ajoute la quantité calculée d'iode dissous dans l'alcool ; il se produit un précipité cristallin jaune verdâtre, qu'on purifie en le lavant à l'alcool et à l'éther ; il est très peu soluble dans l'alcool.

Tétra-iodure $C^6H^{12}Az^4.I^4$. — En opérant comme pour la préparation du corps précédent, on obtient un précipité rouge brun qui cristallise dans l'acétone en lamelles microscopiques, solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, se décomposant par ébullition avec l'eau. On peut également obtenir ce composé en traitant le diiodure par l'iode dissous dans l'iodure de potassium.

Le chlore semble donner des composés analogues, qui sont très instables.

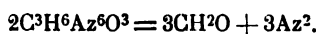
A. FB.

Action de l'acide nitreux sur l'hexaméthylène-amine ; F. MAYER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2883). — Quand on fait réagir l'acide nitreux en petite quantité sur l'hexaméthylène-amine, on obtient un corps de formule $C^3H^{10}Az^6O^2$, auquel on a donné le nom de *dinitrosopentaméthylénététramine*. Si au contraire on fait agir un excès d'acide nitreux, on obtient deux corps bien différents suivant la manière d'opérer. Si on ajoute en une fois l'acide nitreux en excès à l'hexaméthylène-amine, on obtient un corps bien caractéristique de formule $C^3H^6Az^6O^3$; si au con-

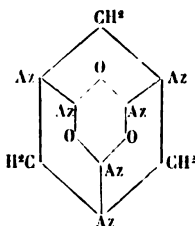
traire on ajoute peu à peu au mélange d'hexaméthylène-amine et de nitrite de sodium de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient le produit de formule $C^5H^{10}Az^6O^2$ qui n'est autre que la dinitrosopentaméthylènetétramine.

Triméthylènetrinitrosamine $C^3H^6Az^6O^3$. — On dissout dans quarante parties d'eau contenant une partie et demie d'acide chlorhydrique une partie d'hexaméthylène-amine, on refroidit soigneusement la solution dans la glace, et on y ajoute en une fois une solution de deux parties et demie de nitrite de sodium dissoute dans très peu d'eau. Il se sépare, au bout de quelques instants, un précipité cristallin jaune qui se rassemble à la surface. On le lave à l'eau, on le fait sécher sur la porcelaine déglouée et on le fait recristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi une substance cristallisée fondant à $105-106^\circ$, soluble dans l'acétone, l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme et l'éther chauds, insoluble dans l'éther de pétrole.

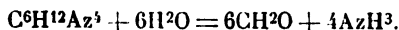
Quand on traite cette substance par les acides étendus bouillants, elle se décompose en aldéhyde formique et azote



L'auteur propose pour ce corps la formule de constitution :



Il suppose que la formation se fait en deux phases: il y a d'abord hydratation d'une partie de l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniacque



En second lieu, l'ammoniaque formée réagit en même temps que l'acide nitreux sur l'hexaméthylène-amine restante et la transforme en triméthylènetrinitrosamine :

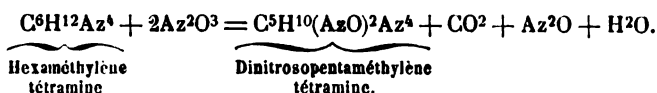


Dinitrosopentaméthylènetétramine $C^5H^{10}Az^6O^2$. — L'opération se fait comme la précédente, sauf qu'on mélange les solutions de base et de nitrite et qu'on ajoute l'acide chlorhydrique par petites

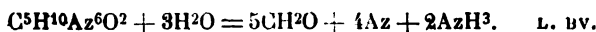
portions. Après une cristallisation dans l'alcool, cette base cristallise en petites aiguilles incolores, fondant à 202-203°. Ce nouveau produit est beaucoup moins soluble dans les dissolvants neutres que celui que nous venons de décrire.

L. BV.

Sur l'hexaméthylènetétramine; P. GRIESS et G. HARROW (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2737). — *Action de l'acide nitreux sur l'hexaméthylènetétramine.* On ajoute à une solution concentrée de la base dans l'acide nitrique et contenant un léger excès d'acide une solution aqueuse de nitrite de sodium; le liquide se met à bouillonner et abandonne des cristaux blancs en aiguilles renfermant $C^6H^{10}Az^6O^3$. La réaction est la suivante :



La dinitrosopentaméthylènetétramine est assez soluble dans l'alcool chaud et y cristallise par refroidissement. Elle fond à 207° en se décomposant complètement. Quand on la fait bouillir avec l'acide chlorhydrique étendu, elle se décompose complètement suivant l'équation :

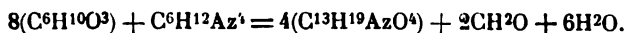


Action de l'éther acétylacétique sur l'hexaméthylènetétramine (II); P. GRIESS et G. HARROW (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2740). — L'éther acétylacétique ne réagit pas à froid sur l'hexaméthylènetétramine, mais la réaction s'effectue si l'on chauffe les deux corps ensemble à 170° dans un vase ouvert. Le produit brut est une masse jaune amorphe, facilement soluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique, que les alcalis précipitent même de solutions chlorhydriques très étendues. Il se forme en même temps une petite quantité d'un produit qui cristallise en aiguilles incolores et volatiles et qui a été caractérisé comme éther lutidinedicarbonique.

La réaction se passe autrement quand on fait la réaction en présence de chlorure de zinc et en tubes scellés. On emploie 20 grammes de chlorure de zinc, un poids égal d'éther acétylacétique et 4 grammes d'hexaméthylènetétramine et l'on chauffe le tube scellé pendant deux heures au bain-marie. Même après refroidissement, il y a une très forte pression dans le tube. Le contenu est repris par l'eau, filtré après refroidissement et les deux éthers qui prennent naissance restent sur le filtré. Pour les séparer, on

reprend le tout par une quantité d'alcool bouillant suffisant pour tout dissoudre, puis on filtre rapidement dans un entonnoir chaud pour se débarrasser d'un composé zincique insoluble. Par refroidissement, l'éther hydrolutidinedicarbonique cristallise en grande partie; le reste est obtenu en évaporant une partie de l'alcool. Quant à l'éther lutidinedicarbonique, il reste dans l'eau-mère alcoolique d'où il cristallise par évaporation totale du dissolvant.

Éther hydrolutidinedicarbonique. — Après recristallisation dans l'alcool bouillant, on l'obtient tout à fait pur. Il cristallise en lamelles faiblement colorées en vert, peu solubles dans l'alcool froid, mais très solubles dans le chloroforme. Il fond à 170° et distille en se décomposant légèrement. Il se forme suivant l'équation :



Les auteurs admettent que cette synthèse est analogue à celle de l'éther hydrocollidinedicarbonique obtenu par Hantzsch et que l'hexaméthylènetétramine agit sur l'éther acétylacétique comme un mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque :



Éther lutidinedicarbonique. — On le purifie par distillation dans la vapeur d'eau ; à l'état de pureté il fond à 72°. Il est identique avec un corps préparé par Engelhorn dans l'oxydation de l'éther hydro-isopropyllutidinedicarbonique.

Son chloraurate est un corps bien cristallisé. Une saponification incomplète le transforme en un éther-acide qui fond à 131°.

L. BV.

Identité de la putrescine et de la tétraméthylènediamine ; L. de UDRANSZKY et EB AUMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2988). — On sait déjà que la cadavérine de Brieger est identique avec la pentaméthylènediamine de Ladenburg ; les auteurs se sont proposé d'identifier la putrescine avec la tétraméthylènediamine. Ils ont rencontré un mélange de ces deux bases dans l'urine d'un homme souffrant de cystinurie.

Les deux bases en solution dans l'eau, agitées avec un mélange de soude et de chlorure de benzoyle, fournissent le même dérivé dibenzoylé qui, après recristallisation fond à 175° et constitue des lamelles incolores. Il est sublimable sans altération. Le point d'ébullition de la putrescine est 156-158°, celui de la tétraméthylènediamine est 158-160°. Brieger indique que la putrescine se concrète en cristaux à la température ordinaire. Ladenburg indique 23-24°

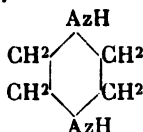
comme point de fusion de la tétraméthylènediamine. Les auteurs ont pu vérifier que les cristaux de putrescine fondaient à 24°.

Les auteurs ont étudié le chlorure de benzoyle et la soude comme réactif des diamines. L'agitation de ce réactif avec les diamines dans lesquels les deux groupes AzH^2 se tiennent par un même carbone donne un dérivé benzoylé, même en liqueur étendue; mais avec la guanidine, la créatinine et la créatine, cette réaction ne se produit qu'en liqueur concentrée et en chauffant légèrement.

C'est ce qui explique pourquoi l'agitation du réactif avec l'urine ne donne pas trace de dérivé benzoylé de l'urée ou de la créatinine.

L. BV.

Appendice au mémoire sur l'éthylène-imine; A. LADENBURG et J. ABEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2706); 2^e mémoire (Voir *Bull. de la Soc. chim.*, t. 50, p. 443). — Les auteurs ont annoncé que la densité de vapeur de l'éthylène-imine coïncidait avec celle d'un corps de poids moléculaire double ($C^2H^4AzH^2$). Ils se sont demandé si ce corps n'était pas identique avec la diéthylènediamine :



Ils ont préparé ce corps par l'éthylènediamine et le chlorure d'éthylène et ont constaté qu'il était différent de l'éthylène-imine.

L. BV.

Sur la nitration; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. 33, p. 18). — L'auteur étudie, dans un grand nombre d'expériences, la vitesse avec laquelle l'acide azotique transforme la benzine en nitrobenzine, et l'influence exercée sur cette vitesse par la composition variable des mélanges. Il trouve que, comme dans toutes les réactions chimiques, les produits de la réaction agissent comme retardateurs, mais que, chose singulière, parmi les corps réagissants, il en est un seul, l'acide azotique, qui accélère la réaction, tandis que l'autre, la benzine, cause une influence retardatrice, même lorsqu'il n'est pas en excès.

L'auteur trouve expérimentalement que si A et B sont respectivement les nombres de molécules d'acide azotique et de benzine réagissant l'un sur l'autre à la température de 3° et N la quantité

centésimale de benzine transformée en nitrobenzine pendant le premier quart d'heure de la réaction, on a sensiblement :

$$N = 5,1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 - 2,9 \frac{A}{B}.$$

Il cherche à montrer que cette loi peut recevoir une interprétation théorique; si l'on n'a pas pour N une expression monôme en $\left(\frac{A}{B} \right)^2$ comme cela semblerait devoir être, c'est que la réaction s'accomplirait en deux temps, l'acide azotique se dédoublant d'abord en anhydride azotique et eau.

La nitrobenzine retarde aussi la réaction, plus qu'un égal volume d'eau; mais beaucoup moins qu'un égal nombre de molécules de ce liquide.

Quant à l'influence de l'eau, on ne peut la suivre bien longtemps, parce qu'il arrive un moment où la liqueur se sépare en deux couches. Du reste, la nitration s'arrête lorsque la moitié de l'acide supposé pur AzO^3H est consommée. Il faut donc, si l'on veut nitrer toute la benzine, employer deux molécules d'acide fumant pour une de benzine, ou alors appeler à son aide l'acide sulfurique.

La fin du mémoire est consacrée à l'étude de la durée totale de la réaction. Celle-ci se termine assez rapidement, c'est-à-dire en quelques heures, lorsqu'on a employé les proportions voulues, mais elle se ralentit considérablement pour peu que l'acide soit hydraté, ou bien qu'il y ait un excès de benzine ou de nitrobenzine. Dans une même expérience, la vitesse de réaction, considérable au début, s'atténue progressivement.

Une cause particulière de perturbation réside dans ce fait que, si l'acide nitrique est en excès, une fois toute la benzine transformée en nitrobenzine, il commence à se faire de la dinitrobenzine.

L. B.

Sur l'anhydride azotique; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. 33, p. 23). — Pour des recherches sur la mesure de la vitesse de nitration de la benzine, l'auteur s'est servi d'acide azotique répondant rigoureusement à la formule AzO^3H ; il le préparait en ajoutant de l'anhydride azotique en quantité convenable à un acide fumant, le plus concentré qu'on puisse obtenir au moyen de la distillation avec l'acide sulfurique.

L'anhydride azotique était engendré par le procédé Weber. Tout ce que dit ce chimiste à ce sujet est exact, sauf sur le point suivant. Il n'est pas vrai que l'acide fumant s'échauffe sensible-

ment lorsqu'on y ajoute l'anhydride phosphorique ; la thermochimie montre, du reste, qu'il ne doit pas y avoir d'échauffement considérable.

L'anhydride azotique agit sur la benzine à la façon de l'acide azotique ; la nitration est plus rapide, mais ne va pas plus loin. Ainsi il faut chauffer à 160° à l'air libre, en présence d'acide sulfurique, le mélange de benzine et d'anhydride azotique, pour avoir de la trinitrobenzine.

L. B.

Sur les propriétés physiques de la benzine et du thiophène ; G. CIAMICIAN (*D. ch. G.*, t. 32, p. 27). — L'auteur compare les constantes physiques (chaleur de combustion, volume et pouvoir réfringent moléculaires) du thiophène avec celles du sulfure d'éthyle qui en diffère par $3H^2$ en plus, en procédant comme l'a fait M. Horstmann (*Ibid*, t. 31, p. 2211 ; *Bull.*, t. 51, p. 206) pour la benzine relativement à l'hexane. Il trouve ainsi que le noyau tétrologique C^4H^4 existant dans le thiophène, le pyrrol, le furfurane et leurs dérivés, doit posséder une constitution semblable à celle du noyau de la benzine.

L. B.

Sur la pentamidobenzine ; A.-W. PALMER et C.-L. JACKSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1706). — Les auteurs pensent être arrivés à obtenir la pentamidobenzine en réduisant la triamidodinitrobenzine. On obtient ce dernier corps en partant de la tribromodinitrobenzine fusible à 192° ; c'est un corps jaune, amorphe, que la réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique transforme en un corps incolore. Ce produit de réduction fournit un chlorhydrate répondant à la formule $C^6H(AzH^2)^2(AzH^2Cl)^3$; il semble homogène, sans qu'il soit possible de se prononcer définitivement sur sa pureté.

A. FB.

Sur un produit d'addition de la tribromodinitrobenzine et de la tétrabromodinitrobenzine ; C.-L. JACKSON et G.-D. MOORE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1707). — En cherchant à préparer la tribromodinitrobenzine au moyen de tribromobenzine symétrique purifiée par simple distillation, les auteurs ont obtenu un corps cristallisé en lamelles rhombiques, fusibles à 165°, répondant par sa composition à un produit d'addition de 2 molécules de tribromodinitrobenzine et de 1 molécule de tétrabromodinitrobenzine. Ils ont reconnu plus tard que la tribromobenzine employée renfermait de la tétrabromobenzine. Si on dissout 2 molécules de tribromodinitrobenzine et 1 molécule de tétrabromodinitrobenzine dans la benzine et qu'on abandonne la

solution à l'évaporation spontanée, elle laisse déposer d'abord de la tétrabromodinitrobenzine en faible quantité, puis, comme produit principal, des lamelles rhombiques fusibles à 165°, identiques à celles signalées plus haut, qui se déposent sans altération de leurs solutions dans les dissolvants usuels, mais que l'alcool méthylique ou un mélange d'alcools méthylique et éthylique décomposent.

A. FB.

Sur l'éther p. - phénylènediacétimidique ; G. GLOCK (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2659; voir le mémoire suivant). — Par l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur le dibromure de p.-xylylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$, il se forme, en même temps que le nitrile phénylènediacétique, un corps amorphe, insoluble dans tous les dissolvants; il paraît avoir pour composition $C^{18}H^{14}Az^2$.

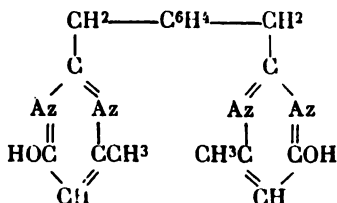
Le nitrile en est séparé par filtration et on le purifie en le faisant cristalliser dans la benzine. Il fond à 98°.

L'alcool absolu et HCl le transforment en chlorhydrate de l'éther phénylènediacétimidique $C^6H^4(CH^2.C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagup \\ \text{OC}^2H^5 \end{smallmatrix}.HCl)^2$, corps fusible à 240°, que l'eau dédouble en alcool et phénylènediacétamide, et qui présente les mêmes réactions que l'éther toluylimidique.

Sous l'influence de l'ammoniaque, cet éther donne le chlorhydrate de p.-phénylènediacétamidine $C^6H^4(CH^2.C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagup \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}.HCl)^2$, qui cristallise dans l'eau ou l'alcool en prismes non encore fondus à 240°.

L'amidine libre fond à 182° et attire énergiquement l'acide carbonique de l'air. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

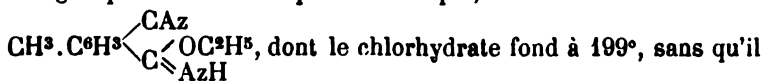
L'éther acétylacétique se comporte avec l'éther phénylènediacétimidique comme avec l'éther toluylimidique, et donne ainsi la p.-xylylène-diméthoxyxypyrimidine



sous la forme d'une masse cristalline, qui fond à 250° et est insoluble dans tous les dissolvants usuels.

L'auteur a aussi cherché à réaliser les mêmes réactions avec un orthodicyanure dans l'espoir d'obtenir, comme cela se produit souvent dans la série ortho, des produits de condensation avec perte d'eau. L'o.-diamidotoluène ne pouvant être transformé en dicyanure par la réaction de Sandmeyer (action du cyanure de cuivre et de potassium sur le chlorure diazoïque), il a transformé la nitrotoluidine $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}_{(1)}^3.\text{AzH}_{(4)}^2.\text{AzO}_{(8)}^2$ en nitrocyanure par ce procédé, puis réduit celui-ci au moyen du chlorure d'étain, et enfin transformé le nitrile amidotoluïque en homophthalonitrile $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CAz})_{(4-8)}^3$. Ce corps fond à 117° , et est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, mais non dans le pétrole.

Par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, il n'y a qu'un des groupements nitrile qui soit attaqué, et l'on a l'éther imidé



puisse donc se produire de condensation.

O. S. P.

Sur l'éther p.-toluylimidique; G. GLOCK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2650). — Lorsque l'on saponifie par un courant de gaz chlorhydrique le nitrile p.-toluïque $\text{C}^7\text{H}^7\text{CAz}$ en solution dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, il se forme, ainsi que l'a montré Pinner pour d'autres nitriles, un éther imidé de formule $\text{C}^7\text{H}^7.\text{C} \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{AzH} \end{array}$. Il suffit d'abandonner dans un dessiccateur le produit brut de la réaction avec de la soude caustique et de l'acide sulfurique, pour voir se déposer des cristaux prismatiques constituant le chlorhydrate de cet éther. Ils fondent à 161° et sont insolubles dans l'éther et la benzine. L'eau les décompose en chlorhydrate d'ammoniaque et éther toluïque. Chauffés vers 200° ils se dédoublent en chlorure d'éthyle et toluamide.

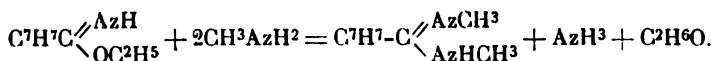
L'éther libre a été obtenu en agitant ces cristaux avec une solution concentrée de potasse et épuisant par l'éther. Par évaporation de celui-ci, on a un liquide faiblement coloré et incristallisable, qui à la distillation se détruit en donnant du nitrile p.-toluïque et de l'alcool.

Par l'action de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, le chlorhydrate de l'éther est transformé en *imidoacétate* $\text{C}^7\text{H}^7.\text{C} \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}^3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{AzH} \end{array}$, corps fusible à 147° , soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et pas du tout dans l'éther.

L'ammoniaque en solution alcoolique remplace l'oxéthyle par un

groupement amidogène, et donne ainsi la *p.*-tolénylamidine $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$, dont le chlorhydrate fond à 213°, et est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. La base libre, obtenue par l'action de la potasse, est purifiée par cristallisation dans la benzine; elle fond à 101°. Elle donne un chloroplatinate fusible à 225°.

Avec la méthylamine, on obtient, dans les mêmes conditions, le chlorhydrate de *p.*-diméthyltolénylamidine symétrique, corps fusible à 200°, formé d'après l'équation



tandis que la diméthylamine donne l'isomère dissymétrique $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az(CH^3)_2 \end{smallmatrix}$.

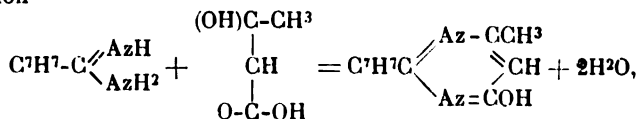
L'aniline réagit de même que la méthylamine en donnant la *sym.*-diphényltolénylamidine, fusible à 168°, tandis que l'éthylamine transforme seulement le groupement éthoxyle et donne l'éthyltolénylamidine $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzHC^2H_5 \end{smallmatrix}$.

Par l'action de l'anhydride acétique sur la tolénylamidine, on obtient des cristaux fusibles à 152°, que l'on doit considérer comme

la ditolénylimidine $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzH \end{smallmatrix}$. Elle résulte de la condensation

de deux molécules de tolénylamidine avec perte d'une molécule d'ammoniaque.

L'éther acétylacétique réagit sur la tolénylamidine d'après l'équation



et donne ainsi la *crésylméthylloxypyrimidine* en quantité théorique. Ce corps, fusible à 216°, est insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcalis ou les acides étendus. Il donne des sels très bien cristallisés, notamment le picrate et le chloroplatinate.

O. S. P.

Sur la recherche de la sulfonide benzoïque (saccharine de Fahlberg); S. C. HOOKER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3395). — M. E. Börnstein a récemment décrit (*Zeit. f. anal. Ch.*,

t. 27, p. 167; *D. ch. G.*, t. 21, extr., p. 488) un procédé permettant de déceler la saccharine; il suffirait de chauffer ce corps avec un léger excès de résorcine et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis d'étendre d'eau, pour avoir une solution offrant une fluorescence caractéristique. L'auteur s'est assuré que cette réaction est absolument illusoire; elle réussit avec de la résorcine pure, même en l'absence de la saccharine. On sait, du reste, depuis longtemps, que la résorcine, chauffée seule avec du chlorure de zinc, fournit des produits très fluorescents.

L. B.

Réclamation au sujet de la réaction avec formation de fluorescéine pour reconnaître la sulfonide benzoïque; E. BÖRNSTEIN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3396). — L'auteur maintient que son procédé (voir la note précédente) fournit d'excellents résultats; s'il n'a pas réussi entre les mains de M. Hooker, c'est que celui-ci a confondu la fluorescence faible, que donnent un très grand nombre de matières organiques, avec la belle fluorescence verte qui se produit avec la saccharine.

Il convient d'opérer sur 1 milligramme de saccharine pure ou 5 milligrammes du résidu de l'extrait éthéré de la substance où l'on recherche la saccharine; on ajoute 10 milligrammes environ de résorcine, et *seulement* 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Il suffit de chauffer et d'étendre d'eau pour avoir une belle fluorescence verte, tandis qu'avec de la résorcine pure, sans saccharine, il faut plusieurs décigrammes de résorcine pour avoir, après filtration, des indices de fluorescence.

Les seuls corps, autres que la saccharine, donnant la réaction avec une sensibilité comparable sont l'anhydride phtalique et la phtalimide.

L. B.

Sur les dichroïnes produites dans l'action de l'eau régale sur les phénols; H. BRUNNER et P. CHUIT (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2479). — La résorcine, traitée par l'eau régale, donne une masse foncée insoluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone, soluble en jaune brun dans l'alcool et l'éther, en violet dans l'eau. Elle répond à la formule $C^{64}H^{48}ClAz^3O^{18}$.

Les auteurs la considèrent comme dérivant, par perte de $2H^2O$, de 3 molécules d' α -résorcinedichroïne

$$HO > C^6H^3 - Az < \begin{matrix} HO \\ O - C^6H^4.OH \end{matrix}$$

D'après cette hypothèse, elle contient huit oxhydryles et donne, en effet, quand on la traite par l'anhydride acétique, un dérivé octo-acétylé peu soluble dans l'eau.

Avec l'eau régale à base de brome, la résorcine donne de même un corps de formule $C^{48}H^{35}BrAz^2O^{13}$ qui, chauffé à 120° pendant longtemps, perd une molécule d'eau. Avec l'anhydride acétique, il fournit un dérivé hexacétylé.

L'orcine soumise à l'action de l'eau régale donne le dérivé chloré de l' α -orcinedichroïne $C^{21}H^{20}ClAzO^6$.

Avec l'eau régale à base de brome, la réaction est beaucoup plus complexe et varie suivant le mode opératoire. Il se produit un corps de formule $C^{48}H^{27}(CH^3)^8BrAz^2O^{13}$ analogue au dérivé de la résorcine et en outre le dérivé monobromé de l' α -orcinedichroïne, ainsi qu'une oxychroïne insoluble dans l'alcool. O. S. P.

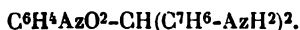
Produits de condensation des bases aromatiques appartenant à la série para avec les aldéhydes para- et métanitrobenzoïques ; A. BISCHLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3207). — *Diacétyl- β -paranitrophényldiparamidotolylméthane* ($C^8H^4AzO^2$)- $CH(C^7H^6AzH-CO-CH^3)^2$. — Quand on fait réagir la paratoluidine sur l'aldéhyde paranitrobenzoïque, il se forme deux combinaisons isomères qui sont l'une et l'autre des dérivés du triphénylméthane et auxquelles on a donné les noms d' α - et de β -paranitrophényldiparamidotolylméthane.

Quand on traite cette base par un excès d'anhydride acétique à l'ébullition, il se dépose par refroidissement une masse poisseuse jaune. Celle-ci, lavée successivement à l'eau, à la soude et de nouveau à l'eau, se transforme en un corps cristallin qui, après une cristallisation dans l'alcool, fond à 136° .

Ce composé, qui est un dérivé diacétylé, est insoluble dans l'eau, assez soluble même à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Dérivé benzoylé. — Le dérivé benzoylé correspondant se prépare d'une manière analogue et fond à 152° . Il est moins soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther que ne l'est le corps précédent.

β -Métanitrophényldiparamidotolylméthane



A un mélange intime d'aldéhyde métanitrobenzoïque et d'un grand excès de sulfate de paratoluidine, on ajoute de l'acide sulfurique concentré ; la masse s'échauffe fortement. Au bout de trois à quatre jours, on verse la masse dans l'eau et on porte à l'ébullition ; puis on filtre pour éliminer l'aldéhyde qui n'est pas entrée dans la réaction. On rend ensuite la liqueur alcaline et on distille pour se débarrasser de l'excès de toluidine. Le nouveau

corps est indistillable avec la vapeur d'eau ; il cristallise par refroidissement.

Ce produit est soluble dans l'alcool, dans lequel on le fait cristalliser pour le purifier : il fond à l'état de pureté à 85-86°.

Son chlorhydrate cristallise en volumineuses aiguilles jaunes ; son chloroplatinate jouit de la même propriété ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Le dérivé diacétylé fond à 103-104°. Le dérivé benzoylé, à 146°.

Produit de réduction du métanitrophényldiparamidotolylméthane. — On réduit le chlorhydrate en solution chlorhydrique par l'étain ; on précipite celui-ci par l'hydrogène sulfuré et on fait cristalliser le nouveau chlorhydrate ; on obtient ainsi le *métamidophényldiparamidotolylméthane* à l'état de chlorhydrate. La base libre est extrêmement soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Son chloroplatinate est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid.

α-Métanitrophényldiparamidotolylméthane. — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange d'aldéhyde et de toluidine en solution alcoolique. On ajoute ensuite de l'eau, on distille pour enlever l'excès de toluidine. Il reste une substance d'apparence résineuse. On la dissout dans l'acide sulfurique étendu et chaud, qui précipite de l'aldéhyde inaltérée, dont on se débarrasse par filtration. La liqueur filtrée est décomposée par une lessive alcaline, filtrée pour enlever la base qui se précipite en flocons. Après plusieurs cristallisations, la nouvelle base fond à 125-128°, soit 30° plus haut que le produit de condensation obtenu avec les mêmes corps et l'acide sulfurique. L'isomérisation entre ces deux substances n'est pas douteuse.

Paranitrophényldiparamidophénisobutylméthane. — L'aldéhyde paranitrobenzoïque et le sulfato de paramido-isobutylbenzine sont soumis à l'action de l'acide sulfurique étendu. On en extrait un corps cristallisé fondant à 125-126°. Son chlorhydrate cristallise en lamelles d'un jaune clair ; il est très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans le même dissolvant froid et dans l'éther.

Le chloroplatinate, insoluble dans l'éther, cristallise en lamelles jaunes. Le dérivé diacétylé fond à 114°. Le dérivé dibenzoylé, à 125-126°.

Métanitrophényldiparamidophénisobutylméthane. — Ce corps se prépare comme le précédent, en ayant soin de remplacer l'aldéhyde paranitrobenzoïque par le dérivé correspondant de la série méta. Il fond à 64-65°. Son dérivé benzoylé fond à 113-114°.

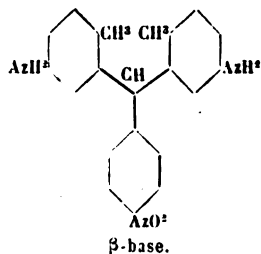
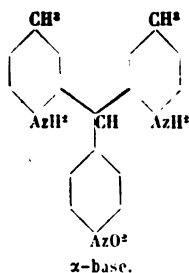
Paranitrophényldiamidométaxylylméthane. — On emploie

10 grammes d'aldéhyde paranitrobenzoïque et 10 grammes de mé-taxyldine dissymétrique $(CH^3)_2.1.3.AzH^2.4$. Le produit obtenu fond à 89-90°.

Le chlorhydrate est décomposable par l'eau. Le chloroplatinate se décompose par ébullition de sa solution. Le dérivé diacétylé fond à 88°. Le dérivé dibenzoylé fond à 191-192°.

Métanitrophényldiamidométaxylylméthane. — On remplace, dans la réaction précédente, le composé para par le composé méta. Le produit obtenu fond à 91-92°. Son chlorhydrate est en lamelles d'un jaune clair. Le chloroplatinate est un précipité cristallin et grenu; le dérivé acétylé fond à 131-132°; le dérivé benzoylé, à 185-186°.

L'auteur propose, pour expliquer les isoméries qu'il a remarquées, les formules schématiques suivantes :



L. BV

Action de l'iodure de méthyle sur quelques dérivés du pyrrol; G. CIAMICIAN et F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2855). — Le travail que nous allons décrire démontre que, de même que, la méthylation de l'indol donne des dérivés de la dihydroquinoléine, de même, dans les mêmes conditions, le pyrrol fournit des composés dihydropyridiques.

Action de l'iodure de méthyle sur le pyrrolcarbonate de sodium. — Le pyrrolcarbonate de sodium se comporte ici comme le pyrrol libre, et il se dégage de l'acide carbonique. On a dû renoncer à employer le pyrrol en nature, parce qu'il ne donnait avec les iodures alcooliques que des produits résineux.

On chauffe en tube scellé 5 grammes de pyrrol-carbonate de sodium, 10 grammes d'iodure de méthyle et 7 grammes d'alcool méthylique. On porte le tout à la température de 120° pendant douze heures. A l'ouverture du tube, il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, et le liquide qui remplit le tube a une réaction acide.

On distille dans la vapeur d'eau pour se débarrasser de l'iodure

de méthyle et de l'alcool méthylique; il passe en même temps une certaine quantité de carbopyrrolate de méthyle.

Le résidu est additionné de potasse caustique et distillé de nouveau jusqu'à ce que la liqueur distillée soit neutre. La solution aqueuse fortement alcaline ainsi obtenue est saturée d'acide chlorhydrique et évaporée à sec, puis on la reprend par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant pour résinifier les composés pyrroliques. On décompose de nouveau par la potasse et on distille; le liquide distillé est additionné de potasse caustique qui le sépare de l'eau, distillé sur la baryte anhydre et soumis à la distillation fractionnée. 170 grammes de pyrrolcarbonate de sodium ont fourni dans ces conditions 10 grammes de bases liquides: 1/5 a passé entre 140 et 150°; 3/5 entre 150 et 160° et 1/5 entre 160 et 170°.

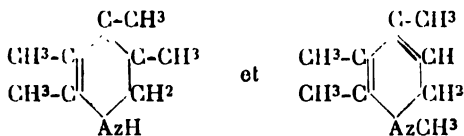
Les liquides de ces trois portions jouissent de propriétés analogues.

Si l'on dissout la première portion dans l'acide chlorhydrique et qu'on l'additionne d'un excès de chlorure d'or, il se forme un précipité huileux ne tardant pas à cristalliser en petites aiguilles qui, après une nouvelle cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu, fondent à 109-110° et ont la composition $C^9H^{15}Az.HCl.AuCl^3$.

Les deux autres fractions donnent aussi, dans les mêmes conditions, le même chloraurate.

Elles contiennent en plus une petite quantité d'un liquide qui semble bouillir plus haut.

La base correspondant au chloraurate bout aux environs de 160° et a pour composition $C^9H^{15}Az$. C'est une *tétraméthylidihydropyridine* qui peut avoir l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



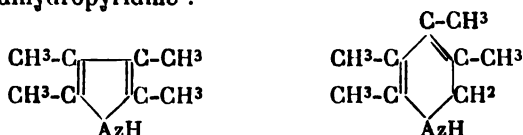
Or, cette base semble fournir une combinaison nitrosée et donne avec l'iodure de méthyle une combinaison décomposable par la potasse.

Si on l'hydrogène par le sodium et l'alcool, on la transforme en une base pipéridique qu'on a pu purifier par distillation fractionnée et qui bout à 150-152°. Elle a pour formule $C^9H^{19}Az$.

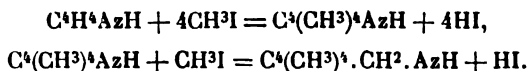
Elle donne avec l'iodure de méthyle une combinaison cristallisée, fondant à 262° avec décomposition, de formule $C^9H^{18}Az(CH^3)_2I$ et que la potasse décompose avec mise en liberté d'une base

$C^9H^{18}AzCH^3$, ce qui prouve que la base pipéridique, et par suite la base dihydropyridique, ne contiennent pas de groupe $AzCH^3$.

Les auteurs expliquent cette réaction en admettant que l'iodure de méthyle transforme d'abord le pyrrol en tétraméthylpyrrol, qui est transformé lui-même par l'action de l'iodure de méthyle en tétraméthyl-dihydropyridine :



Les équations sont les suivantes :



Action de l'iodure de méthyle sur l'az-méthylpyrrol. — Cette recherche a été entreprise dans le but de préparer la *méthyl-dihydroparvoline*, correspondant au corps que nous venons de décrire.

Un premier essai en chauffant à 120° en tube scellé pendant six heures un mélange de 3 grammes de méthylpyrrol, 7 grammes d'iodure de méthyle, 3 grammes de carbonate de potassium et 5 grammes d'alcool méthylique, n'a fourni que des méthylpyrrols substitués. Mais une seconde opération, en chauffant à 140° pendant dix heures, a conduit à la préparation d'un chloraurate cristallisé, fondant à 100° et correspondant à la base cherchée.

L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres non résidants :

M. PILLOT (Arthur), professeur au lycée de Charleville ;
M. FÉRÉE (Jules), rue Gambetta, 32, à Nancy ;
M. BOITTIER (Édouard), 10, calle de Aleguia, Cordoba (Espagne).

Est nommé membre résidant :

M. LEBRASSEUR, 96, rue Miromesnil.

Sont présentés comme membres résidants :

M. FIQUET (Edmond-Raoul), licencié ès sciences, 111, boulevard de Port-Royal, présenté par MM. E. GRIMAUZ et CH. CLOEZ ;

M. G. LESIEUR, 29, rue de Londres, associé de la maison Desmarais frères ;

MM. G. RIVIÈRE et C^{ie}, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, à Clichy (Seine) ;

M. G. VIAN, 17, rue d'Aumale, Société générale pour la fabrication de la dynamite ;

M. BOLLORÉ-SCHNÉE, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire ;

M. A. PORLIER, produits chimiques, 3, allée de Lonchamps, au Perreux (Seine) ;

M. Joseph BOURGEOIS, manufacturier, 31, rue du Caire, à Paris ;

MM. BOURGEOIS jeune et C^{ie}, boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine ;

M. P. MALLET, manufacturier, 52, boulevard de la Villette ;

Présentés par M. le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques et M. FRIEDEL.

Sont présentés comme membres non résidants :

MM. A. PERRÉ et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure) ;

MM. PILON frères et BUFFET, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure) ;

M. A. COTELLE, manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne) ;
 M. BRÉQUIN, produits chimiques, à Ablon (Seine-et-Oise) ;
 M. DUBOSC, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure) ;
 MM. ROUDEL et GENESTOUT, à Bordeaux (Gironde) ;
 M. BOGGIO, 5, rue Paul-Bert, à Saint-Étienne (Loire) ;

Présentés par M. le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques et M. FRIEDEL.

M. FERNANDOS MATTOSO DOS SANTOS, professeur à l'École polytechnique de Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et HANRIOT.

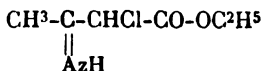
M. BORDIN (Auguste), 16, place des Dames, à Nancy (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. WILLM et BUISINE.

M. le Président présente à la Société deux mémoires de M. Caze-neuve, l'un sur le camphonitrophénol isomère avec le nitro-camphre α ; le second sur la valeur antiseptique de ce camphonitrophénol.

La Société reçoit un pli cacheté de M. LÉON RAVAUX, pharmacien, 37, boulevard Arago, à Paris, sur un nouveau procédé de fabrication de l'alcool éthylique pur.

M. GENVRESSE rappelle qu'il a montré que par l'action du chlore sur l'éther acétylacétique, il se forme d'abord le dérivé monochloré γ , et a vu que le dérivé monochloré obtenu par M. Allihn, à l'aide du chlorure de sulfuryle est au contraire le dérivé α . Il a préparé par les deux méthodes les dérivés bichlorés et les a saturés incomplètement de gaz ammoniac ; avec le corps préparé par chloruration directe, on obtient peu d'acétamide, de la dichloracétamide et de l'éther acétique ; le dérivé obtenu avec le chlorure de sulfuryle donne dans ces conditions beaucoup d'acétamide, peu de dichloracétamide et de l'éther acétique bichloré ; en outre, le premier corps donne un sel avec l'acétate de cuivre en solution alcoolique et éthérée, ce qui n'arrive pas avec le second.

M. Genvresse, en traitant le dérivé α chloré par le gaz ammoniac en solution éthérée, a obtenu un corps liquide bouillant à 95° sous une pression de 24 millimètres de mercure ; le dosage correspond à la formule



Le même dérivé traité par l'iodure de potassium en solution alcoolique donne le dérivé mono-iodé α qui bout vers 125° sous une pression de 20 millimètres, avec décomposition partielle.

M. HALLER expose en son nom et au nom de M. Held ses recherches sur les éthers acéto-acétiques monochlorés. L'éther γ chloré donne avec le cyanure de potassium un dérivé cyané, qui a été traité par de l'alcool chlorhydrique, puis le produit obtenu a été mis en contact avec de l'acide cyanhydrique. Enfin, celui-ci a de nouveau été traité par de l'alcool chlorhydrique, et l'éther qui a pris naissance a fourni, après saponification, un sel dont l'acide possède les réactions de l'acide citrique.

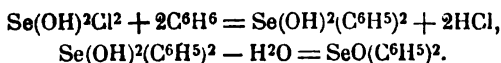
M. HALLER indique ensuite la préparation d'éthers succiniques, phthaliques, neutres et acides; des camphols droits, gauches et racémique. Il détermine leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire. Il expose ensuite ses recherches sur le camphre de romarin et démontre qu'il renferme du bornéol, comme l'a indiqué M. Bruylants. Ce bornéol est gauche.

Enfin M. HALLER a obtenu par l'action de l'alcoolate de sodium sur le camphre cyané un corps $C^{13}H^{21}AzO^2$ qu'il considère provisoirement comme ayant la formule



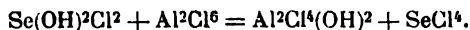
M. C. CHABRIÉ a obtenu dans la réaction qui lui a donné le séléniure de phényle et son dérivé chloré, précédemment décrits, le séléno-phénol C^6H^5SeH . C'est un corps jaune, bien cristallisé, fusible à 60° . Il donne des sels insolubles avec le plomb, le mercure, l'argent et des sels solubles avec les alcalis.

La dichlorhydrine $Se(OH)^2Cl^2$ donne, avec la benzine et le chlorure d'aluminium, le diphényle-sélénine que l'auteur a déjà obtenu avec $SeOCl^2$, et de plus le séléno-phénol. La réaction peut s'expliquer ainsi :



L'agent déshydratant est le chlorure d'aluminium.

De plus on a :



La formation de $SeCl^4$ explique celle du séléno-phénol.

Le brome en présence de l'eau transforme $SeO(C^6H^5)^2$ en $SeO(C^6H^4Br)^2$ qui cristallise dans l'alcool en beaux cristaux.

L'eau oxygénée, mêlée à l'acide chlorhydrique et traversée par un courant d'air, transforme $Se(C^6H^5)^2$ en $SeC^6H^4OH.C^6H^4Cl$ et $SeO(C^6H^5)^2$ en $SeO(C^6H^4Cl)^2$. Ces deux chlorures sont cristallisés.

Le chlorure SeCl_4 chauffé à 200° , en tube scellé, dans une atmosphère de chlore, se transforme en cristaux limpides de plusieurs millimètres.

L'anhydride SeO_2 , chauffé à $340-345^\circ$ en tube scellé, fond et se moule dans le tube; chauffé à 200° avec SeCl_4 à molécules égales, il donne SeOCl_2 , que l'on peut obtenir en grande quantité.

Les tensions superficielles du sélénure de phényle, du sélénure chloré et oxydé, varient en sens inverse de leurs densités et en sens inverse du poids atomique du corps introduit dans le sélénure de phényle.

M. TISSIER, en oxydant par le mélange chromique la diamyl-benzine obtenue au moyen du chlorure d'aluminium, a obtenu en assez grande proportion de l'acide téréphthalique; on aurait donc surtout le composé



M. TISSIER a aussi obtenu, en répétant la synthèse de l'amylobenzine par la méthode de MM. Friedel et Crafts, un liquide bouillant à $260-270^\circ$, sous une pression de $0^{\text{m}},06$, dont la composition répond à la formule $\text{C}^{21}\text{H}^{36}$ de la triamylbenzine. Son oxydation par le mélange chromique donne naissance à un acide tribasique $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^6$.

M. FRIEDEL présente à la Société plusieurs mémoires de M. Istrati.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 42. — Notes sur l'industrie de la soude; par M. SCHEURER-KESTNER.

Un certain nombre de travaux importants, concernant la fabrication de la soude, me donnent l'occasion de continuer les communications que j'ai faites sur ce sujet, à la Société chimique, depuis quelques années (1).

En dehors des procédés Chance pour la régénération du soufre des marcs de soude, Péchiney-Weldon pour la fabrication du

(1) Notes sur l'industrie de la soude (*Bull. Soc. chim.*, avril 1883, juillet 1883, juillet 1884, mars 1886).

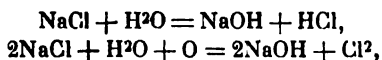
chlore combinée avec celle du sel de soude à l'ammoniaque, et dont il a été rendu compte, de nouvelles réactions ont été mises à profit soit pour améliorer les procédés connus, soit pour en créer d'autres qui sortent du cadre ordinaire et traditionnel. Enfin, M. Lunge a cherché à appliquer à la chimie industrielle de la soude les lois de la thermochimie, tentative nouvelle et qui mérite d'être continuée, car elle donne l'espoir de faire entrer dans les recherches pratiques un nouvel élément, négligé jusqu'à ce jour, et qui peut conduire à de précieux enseignements.

Il serait à désirer qu'un traité de chimie appliquée à la technologie et basé sur les lois thermochimiques vint combler une lacune d'autant plus regrettable en France, que ces lois y sont mieux connues par les travaux remarquables de M. Berthelot. *L'Essai de mécanique chimique*, complété par les Mémoires de ce savant et de ses élèves, depuis dix ans, forme, aujourd'hui, une œuvre suffisamment riche en matériaux, pour une pareille entreprise. Dans l'étude que j'ai faite du mémoire de M. Lunge, j'ai eu la bonne fortune des conseils de M. Berthelot; je lui en exprime ma reconnaissance.

*Des réactions qui accompagnent la fabrication de la soude,
au point de vue thermochimique.*

Sous ce titre, M. Lunge a publié un travail (1) dans lequel il passe en revue les différentes réactions de la préparation de la soude par le procédé Leblanc. Le chlorure de sodium étant la matière première de la soude, M. Lunge s'applique à déterminer, au moyen de la thermochimie, quelles sont les réactions susceptibles d'être mises en jeu. Le problème, dans toute sa simplicité, consiste à dédoubler le chlorure de sodium en composés, sodique et chloré, appropriés aux besoins industriels.

Un grand nombre de chercheurs ont tenté de réaliser, par voie directe, l'une des deux équations suivantes :



c'est-à-dire le dédoubllement du chlorure de sodium en soude caustique et en chlore ou acide chlorhydrique, soit par l'action de l'eau, soit par celle combinée de l'eau et de l'oxygène (air).

En traitant le chlorure de sodium par la vapeur d'eau surchauffée, quelques expérimentateurs ont obtenu de l'acide chlorhydrique,

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, 4 et 7.

mais en quantité tellement restreinte qu'elle était incapable de supporter les frais de la décomposition. On peut même se demander si, dans ce cas, la décomposition partielle constatée n'a pas été due à la réaction auxiliaire de la silice ou de l'alumine empruntées aux parois des vases, dans le cas où l'on a opéré dans des vases de terre, ou bien à celle du fer, dans le cas des vases métalliques.

La seconde réaction a toujours été reconnue irréalisable par l'action de la chaleur seule.

Ces résultats négatifs auraient pu être prévus, en se basant sur des considérations puisées dans la thermochimie, la première réaction absorbant — $31^{\text{cal}},4$, et la seconde — $48^{\text{cal}},8$ (voir plus loin).

M. Lunge fait remarquer, en passant, que, malgré la quantité de matériaux déjà accumulés par l'étude thermochimique d'un grand nombre de substances et de réactions, on n'est pas toujours certain, sans expériences nouvelles, d'arriver, par le calcul, à la connaissance de la vérité; car la chaleur absorbée ou développée dans une réaction, ne constitue pas uniquement la mesure du travail chimique, mais celle du travail total dont, souvent, la nature est des plus compliquées. Le principe de la conservation des forces comme celui du « travail maximum » se trouvent quelquefois en défaut. Tout ce qu'on peut dire, c'est que, en général, les réactions endothermiques sont plus difficiles à provoquer que les exothermiques, surtout lorsqu'il faut leur apporter une grande quantité de chaleur; qu'un système d'énergie chimique puissante se résout, dans la plupart des cas, en un système de moindre énergie, avec un dégagement de chaleur proportionné. Dans le cas contraire, lorsqu'on doit augmenter l'énergie du système, il faut remplacer la chaleur par autre chose, et il est difficile de dire, *a priori*, de quelle nature doit être l'énergie de supplément à lui apporter (1). Le mouvement mécanique ne paraît pas devoir conduire au résultat, bien que, théoriquement, il soit acceptable; on s'adresse généralement à des forces autres que le calorique, telles que l'électricité, ou l'on a re-

(1) D'après les principes thermo-chimiques, la réaction ne se produit qu'à une condition précise, c'est de faire intervenir un composé dissociable par la chaleur, suivant les travaux de M. Berthelot. L'énergie de la chaleur n'intervient que pour produire, soit des dissociations, soit des changements dans l'état physique, mais les limites où commence la dissociation sont inconnues pour la plupart des composés; et c'est ce qui rend incertaine l'application des principes thermochimiques. Autrement, c'est-à-dire si les limites et les tensions de dissociation étaient connues pour tous les composés, l'application de ces principes pourrait se faire rigoureusement dans tous les cas. Quant à l'énergie électrique, elle peut être opposée directement aux énergies chimiques, conformément aux lois des forces électro motrices.

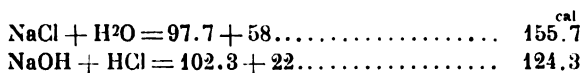
cours à des réactions détournées; mais ces moyens ne sont pas applicables à tous les cas.

M. Lunge cite, à titre d'exemple, la chaleur de formation de $\text{Mn} + \text{O}$, 94,8; $\text{Zn} + \text{O}$, 85,4; $\text{Fe} + \text{O}$, 68,3; $\text{Sn} + \text{O}$, 68,1; $\text{Pb} + \text{O}$, 50,3, comparée à celle de $1/2 \text{CO}_2$, 48,5, et surtout de 28,8 pour l'oxyde de carbone, résultats qui semblent contradictoires avec la facilité avec laquelle ces corps sont réduits par le carbone; pour en trouver une explication, on est obligé d'avoir recours à de nombreuses hypothèses : modification de la chaleur spécifique aux températures élevées, dissociations (1).

Lorsqu'on dit que les connaissances thermochimiques permettent de prévoir une réaction, ou de conduire à des détours qui la rendent possible, on n'exprime qu'un vœu. M. Lunge ajoute qu'il ne connaît aucun procédé de technologie chimique dont le succès aurait pu être prédit à l'aide de la thermochimie, si on ne l'avait, au préalable, constaté par d'autres moyens, ou même dont un progrès aurait été assuré par des considérations thermochimiques. Jusqu'à présent, la thermochimie n'a expliqué qu'après coup des réactions déjà connues; mais il est probable que, dans l'avenir, le contraire se produira et qu'on demandera au chimiste technicien de connaître ces voies.

Il est du plus grand intérêt d'observer comment la thermochimie rend peu à peu compte, au point de vue purement théorique, de réactions qui, restées inexplicables, avaient été trouvées par des procédés empiriques.

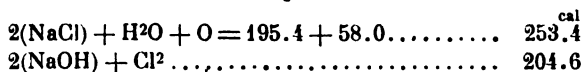
En appliquant aux deux équations citées plus haut le calcul thermochimique,



(1) La réduction des oxydes métalliques par le charbon et par l'hydrogène s'opère, en effet, à des températures telles que nous ignorons le rôle de la dissociation, laquelle y intervient, certainement dans presque tous les cas. Par exemple, lorsque l'oxyde de zinc est réduit par le charbon, il s'agit de savoir si le phénomène initial n'est pas la dissociation de l'oxyde de zinc en zinc et oxygène, le carbone s'emparant de celui-ci et l'entraînant au dehors sous forme d'oxyde de carbone, tandis que le zinc se condense en route avant d'avoir eu le temps de reprendre l'oxygène. La formation de sous-oxydes métalliques et la chaleur de vaporisation du carbone interviennent aussi, en même temps que les changements dans la chaleur de combinaison, dus aux variations des chaleurs spécifiques. C'est à cause de l'ignorance où nous sommes sur ces divers points, et surtout sur la dissociation, qu'il est souvent difficile de prévoir ce qui se passe à de très hautes températures.

on voit que le premier système renferme moins d'énergie que le second, et qu'il est probable qu'on ne pourra pas le transformer directement dans le second, même à une température élevée (1).

Il en est de même des deux équations :



On fait ici abstraction des chaleurs spécifiques de l'oxygène et du chlore (2).

La décomposition du chlorure de sodium par l'eau en vapeur et l'oxygène n'est donc pas probable non plus, car elle constituerait une réaction fortement endothermique.

On pourrait saisir d'une manière plus simple la transformation de $\text{NaCl} + \text{H}^2\text{O}$ en $\text{NaOH} + \text{HCl}$ en partant de la chaleur de neutralisation de la soude caustique par l'acide chlorhydrique, qui est de 13.74 pour les dissolutions faibles, vers 18°, et de 14.92 pour le chlorure de sodium sec. Et il suffirait de calculer l'énergie nécessaire pour provoquer la séparation des éléments avec formation des corps primitifs. Mais ce procédé ne serait pas aussi sûr que le premier, par suite de circonstances diverses qui accompagnent cette séparation et la compliquent. Il est des cas cependant où une pareille méthode suffirait pour conduire à des résultats acceptables.

A défaut de la réaction provoquée dans ces conditions, on peut chercher à la produire, soit en se servant d'un détour, soit en appelant à son aide des forces différentes de la chaleur, comme la lumière ou l'électricité. La lumière a déjà été employée dans un petit nombre de cas seulement. L'électricité produit, très souvent, des résultats endothermiques. On décompose, par exemple, avec son aide, le chlorure de sodium aussi facilement que l'eau (3).

(1) A moins d'atteindre la température de la dissociation commençante du chlorure de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

(2) Mais l'inégalité des chaleurs spécifiques de O et Cl et de HCl et H^2O est telle qu'elle peut produire l'intervention du phénomène à une très haute température, comme il paraît arriver, en effet, pour l'eau et l'acide chlorhydrique vers 2000°, d'après les déterminations récentes des chaleurs spécifiques.

(3) L'électricité est, du reste, l'agent par excellence pour renverser l'effet des affinités chimiques, et produire les décompositions, mais à la condition de donner au courant une force électro-chimique suffisante. Mais la production de ce *potentiel* et le développement de l'énergie électrique ne peuvent avoir lieu qu'à la condition de consommer du travail sous une autre forme, par exemple, en brûlant le charbon destiné à mouvoir la machine à vapeur qui mettra, elle-même, en jeu les machines électro-magnétiques. Sous cette forme, la dépense est tellement grande qu'elle dépasse jusqu'ici, de beaucoup, le travail dû aux énergies chimiques proprement dites.

Jusqu'à présent on n'a trouvé que deux procédés de préparation de la soude : celui de Leblanc et celui à l'ammoniaque ; ils reposent tous les deux sur l'emploi de réactions de détour ou intermédiaires.

Aucun de ces procédés ne peut être regardé comme théoriquement parfait, ainsi qu'il en est cependant de beaucoup d'autres, et, particulièrement, de celui de l'acide sulfurique. Dans ce dernier, la matière première est presque complètement utilisée, la substance oxydante est récupérée en majeure partie et sans dépense importante de combustible ; il est vrai que nous empruntons au soufre ou aux sulfures métalliques, la grande énergie chimique qu'ils ont puisée pendant leur formation naturelle. Si nous étions obligés de nous adresser, pour la préparation de l'acide sulfurique, à une substance de faible énergie comme le plâtre, il n'est pas douteux qu'elle serait aussi coûteuse que celle de la soude au moyen du chlorure de sodium.

M. Lunge termine son étude par la comparaison thermochimique du procédé Leblanc et de celui à l'ammoniaque. Dans le procédé Leblanc on passe, d'abord, du système (1) au système (2)

(1)	$2(\text{NaOH aq} + \text{HCl aq})$	27.48^{cal}
(2)	$2\text{NaOH aq} + \text{SO}^{\text{a}}\text{H}^2 \text{ aq}$	31.38

c'est-à-dire en vertu d'une réaction exothermique.

La comparaison donne, également, un résultat exothermique pour les deux composés anhydres, car on a d'un côté $29^{\text{cal}},84$ et de l'autre $30^{\text{cal}},46$. On obtient le chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Celui-ci subit une transformation exothermique lorsqu'on le transforme en chlore par l'action de l'oxygène :

$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^2$	58 calories
$2\text{HCl} + \text{O}$	44 —
	—
	+ 14 —

En dissolution, la réaction devient fortement endothermique $(78,6-68,4) = -10^{\text{cal}},2$; c'est pour cette raison que la dissolution de chlore est si instable et se résout si facilement en $2\text{HCl} + \text{O}$.

La décomposition de $2(\text{HCl})$ en $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^2$ par l'oxygène est produite au moyen d'un corps naturel d'une grande énergie chimique, le bioxyde de manganèse, ou du même corps régénéré indéfiniment. On fait usage, ici encore, d'une réaction détournée, puisque la décomposition directe de HCl par l'oxygène n'est pas possi-

ble (1). Ces deux premières phases du procédé Leblanc sont moins imparfaites que n'était la troisième avant la découverte du procédé Chance ; on y retrouve, en effet, tout le sodium à un état qui permet de l'utiliser et du tiers à la moitié du chlore à l'état de chlore libre.

Dans la phase suivante :



dont le deuxième terme peut être négligé dans le calcul thermochimique, le système (2) est endothermique et ne devient exothermique que pendant la dissolution des corps dans l'eau, et surtout en présence de grandes quantités de ce liquide ; mais les deux quantités se compensent à peu de chose près. Le système (1) est aussi endothermique et échappe à une explication thermochimique :

Na^2SO^4	^{cal} 328.6
$\text{Na}^2\text{S} + 2\text{CO}^2 = 88.3 + 196$	281.2

Il en est, dans ce cas, comme dans celui de la réduction des oxydes métalliques dont nous avons parlé plus haut (2).

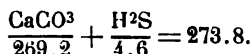
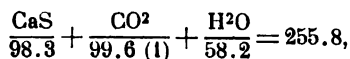
La deuxième phase du procédé Leblanc fournit, comme on sait, un abondant dépôt de sulfure qui est à peu près perdu, tant comme soufre que comme calcium. L'application à ce dépôt ou marcs des procédés de régénération du soufre, de MM. Schaffner ou Mond ne donne que des résultats très imparfaits, puisqu'on ne parvient à en retirer que le tiers ou la moitié du soufre, avec perte totale du calcium, et une perte supplémentaire de chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Mais il n'en est plus de même depuis que M. Chance a découvert le procédé de traitement des marcs, qui porte son nom.

M. Chance fait agir, sur les marcs de soude, l'acide carbonique d'un four à chaux et dans des conditions telles, qu'il obtient de

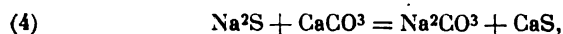
(1) Cependant la décomposition directe de HCl par l'oxygène s'exécute au rouge mais incomplètement en raison de la dissociation ; à froid même, l'acide HCl concentré dégage un peu de chlore sous l'influence de l'oxygène et de la lumière. Mais c'est une réaction lente, difficile à utiliser.

(2) Il est peu probable que ces réactions soient réelles et conformes à ces formules ; la transformation véritable du sulfate en sulfure est accompagnée d'une foule de réactions compliquées et incomplètes dans lesquelles interviennent des dissociations mal connues.

l'acide sulfhydrique en régénérant le carbonate de chaux. La réaction est des plus nettes, car elle est exothermique :



Le cycle des réactions du procédé Leblanc est le suivant, en y introduisant le procédé Chance :



C'est-à-dire que, théoriquement, il ne faut que C^3 pour transformer 2NaCl en $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{HCl}$ ou pour 117 parties de sel, seulement 24 de carbone, tandis que la pratique en exige 30 fois autant.

M. Lunge se demande si l'électricité ne remplira pas un jour le rôle supplémentaire du carbone, dans des conditions plus économiques?

Quant au procédé à l'ammoniaque, les calculs de la thermo-chimie ne lui sont guères applicables, ou, du moins, paraissent sans grand intérêt. Ce procédé est plus rationnel que celui de Leblanc, puisque le corps intermédiaire (l'ammoniaque) est régénéré presque sans perte; les réactions ont lieu, généralement, à des températures peu élevées et — ajoute l'auteur — le charbon y est utilisé dans les conditions les plus avantageuses, puisqu'il l'est principalement à l'état de mouvement (2).

La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux

(1) L'auteur a pris pour l'acide carbonique le nombre 97.8 qui ne correspond à aucun des coefficients connus. Je l'ai remplacé par celui de 99.6 qui représente CO^2 dissous avec C diamant (Favre et Silbermann).

(2) Sur ce dernier point, je ne peux pas partager l'opinion de M. Lunge. La transformation du combustible en vapeur est, certainement, et grâce à la perfection des générateurs, une des transformations les plus économiques de sa chaleur de combustion en chaleur utilisable ou industrielle; la dilatation et la condensation de la vapeur actionnant une machine motrice sont, au contraire, des plus défavorables comme rendement en travail; c'est ce qui rend l'électricité elle-même si chère. Il est donc certain que l'utilisation du charbon à l'état de travail dans le procédé à l'ammoniaque ne constitue pas une supériorité, au point de vue, du moins, où se place M. Lunge.

est également exothermique. Les valeurs thermiques de la dissolution des substances mises en présence sont à peu de chose près équivalentes :

NaOH aq. HCl aq.	13.74 ^{cal}
0,5CaO(OH ²) aq. HCl aq.	13.95

Tous ces faits prouvent que, dans le procédé à l'ammoniaque, il ne se produit pas de réactions exigeant un très grand travail chimique. La thermochimie en fournit l'explication. Mais aussi voit-on le chlore passer dans un corps sans valeur, où il se trouve à un état passif, analogue à celui qui le caractérisait dans le chlorure de sodium ? Du moment que l'on cherche à l'en extraire pour le transformer en composé d'une énergie plus grande, il faut faire appel à des réactions détournées, consommant beaucoup de travail, comme il en est dans le procédé Leblanc. Ce dernier fournit le chlorure à l'état d'acide chlorhydrique, substance très active déjà. Quant au procédé à l'ammoniaque, jusqu'à ce jour, on n'a pas réussi à en faire un producteur de chlore, du moins en se servant du chlorure de calcium; les dépenses pour provoquer les réactions nécessaires sont trop grandes.

Peut-être M. Péchiney, en substituant la magnésie à la chaux, atteindra-t-il le but.

Procédé de M. Chance pour la récupération du soufre, son application à la préparation de la soude.

Lorsque M. Chance a présenté sa découverte à la Société de l'Industrie chimique de Londres, M. Gossage fit remarquer qu'on pourrait appliquer, avec avantage, le procédé Chance à la décomposition du sulfure de sodium et obtenir, immédiatement, du carbonate de soude et de l'acide sulfhydrique. Une équation thermochimique autorise cette hypothèse. En effet, la chaleur de formation du premier système diffère, en plus, de 33^{cal},4 de celle du second système :

$$\underbrace{\frac{\text{Na}_2\text{S diss.}}{103.2} + \frac{\text{H}_2\text{O eau}}{59} + \frac{\text{CO}_2 \text{ diss.}}{99.6}}_{261.8} = \underbrace{\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ diss.}}{290.6} + \frac{\text{H}_2\text{S diss.}}{4.6}}_{295.5}$$

M. Gossage ajoutait qu'il serait très important de trouver un procédé pratique de préparation du sulfure de sodium.

Depuis cette époque, un brevet a été pris en Angleterre par MM. Gossage et Matheson, pour la préparation de ce corps (bre-

vet n° 3218, 1888). On sait que les matières réfractaires ne résistent pas à l'action du sulfure de sodium en fusion, dans lequel elles se dissolvent, pour ainsi dire. On a cherché à remédier à cet inconvénient, en mélangeant aux matières destinées à la fusion (sulfate de soude et charbon) des substances étrangères pour en empêcher ou en retarder la liquéfaction. MM. Gossage et Matheson, au contraire, y ajoutent une substance fusible, le chlorure de sodium, qui, au dire des auteurs, préserve les parois réfractaires du four; il suffit, d'après eux, d'employer 8 parties de sel pour 20 parties de sulfate. La présence du chlorure de sodium, dans la masse fondue, la préserve, en outre, d'une rapide oxydation, pendant son refroidissement. Le mélange, lessivé, donne un liquide qui, traité par l'acide carbonique, fournit du carbonate, ou même du bicarbonate de soude. Ce même procédé est applicable à la potasse dont les réactions sont, de même, exothermiques :

$$\underbrace{\frac{K^2S \text{ diss.}}{112.4} + \frac{H^2O \text{ eau}}{59.0} + \frac{CO^2 \text{ diss.}}{99.6}}_{271.0} = \underbrace{\frac{K^2CO^3 \text{ diss.}}{298} + \frac{H^2S}{4.6}}_{302.6}$$

Ce procédé qui est, sans doute, avantageux au point de vue de la détérioration des fours, a le grave inconvénient de produire des liquides très impurs, puisqu'ils sont chargés d'une quantité considérable de chlorure de sodium entièrement perdu, ou qu'il faut récupérer à grands frais d'évaporation.

Préparation du carbonate de soude par le phénol et le sulfate de soude.

On fait de grands efforts, de tous côtés, pour trouver un procédé capable de lutter avec celui à l'ammoniaque, au point de vue du prix de revient, et en partant du sulfate de soude dont la production est toujours considérable, à cause des besoins de l'industrie en acide chlorhydrique et en chlorure de chaux. Tant que l'on ne sera pas parvenu à extraire ces substances du chlorure de calcium rejeté par les fabriques de sel de soude à l'ammoniaque, le problème de l'utilisation du sulfate de soude se posera et les recherches seront poursuivies. Les considérations thermochimiques de M. Lunge ont démontré qu'il faut s'adresser, pour avoir l'espoir de réussir, à des réactions détournées ou secondaires. C'est à l'une de celles-ci, sortant du cadre ordinaire des réactions employées dans la chimie industrielle, que M. W. W. Staveley a eu recours et

qu'il a fait connaître, en décembre dernier, à la Société de l'Industrie chimique de Londres, section de Liverpool (1).

M. Staveley fait réagir le phénate de chaux sur le sulfate de soude, en dissolution de concentration moyenne; il s'opère une double décomposition d'où il résulte une dissolution de phénate de soude et un précipité de sulfate de chaux. Le phénate de soude, séparé du sulfate de chaux, est traité par l'acide carbonique : l'acide phénique est régénéré et la dissolution de carbonate de soude est évaporée comme de coutume. Dans ce procédé, le soufre du sulfate de soude est perdu, ce qui est, aujourd'hui, la cause d'une diminution considérable dans la valeur d'un procédé de préparation de la soude; il semble, d'un autre côté, que les pertes d'acide phénique sont importantes; on est obligé de s'en préoccuper jusque pendant l'opération de l'évaporation de la dissolution sodique, la séparation par l'acide carbonique demeurant incomplète. L'auteur y remédie en retransformant en phénate de soude, non volatil, l'acide phénique retenu dans la liqueur, et en le faisant rentrer dans la circulation, en ajoutant les eaux-mères aux liquides frais. D'après une comparaison faite par M. Staveley lui-même, son procédé ne serait pas avantageux, en Angleterre, en comparaison du procédé Leblanc; il dit que, d'après ses expériences faites au laboratoire seulement, il faudrait compter par tonne de sel de soude une perte de vingt gallons d'acide phénique (soit 90 litres environ), différence qui compense, et au delà, tous les autres avantages de son procédé.

Quoi qu'il en soit, l'idée de M. Staveley est une idée nouvelle, qui méritait d'être signalée.

Fabrication de la soude avec utilisation du soufre par la combinaison du procédé Leblanc avec celui à l'ammoniaque; par MM. PARNELL et SIMPSON (2).

Ce procédé consiste dans l'application des marcs de soude produits par le procédé Leblanc à la régénération de l'ammoniaque du procédé Solvay, sous forme de sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque étant lui-même transformé en carbonate et en acide sulfhydrique. Il suppose donc, coexistantes, les deux fabrications qui viennent, pour ainsi dire, se compléter l'une l'autre.

D'après la communication qui a été faite par M. Parnell à la

(1) *Journal of the Society of chemical industry*, décembre 1888, p. 807.

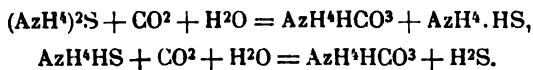
(2) *Ibid.*, janvier 1889, p. 11.

Société de Londres, dans sa séance du 9 janvier dernier, le nouveau procédé est en pleine marche industrielle et donne des résultats réguliers et avantageux. Au lieu de décomposer par la chaux le chlorhydrate d'ammoniaque du procédé Solvay, les auteurs emploient les marcs de soude, sans frais supérieurs à ceux résultant de l'emploi de la chaux et en économisant la dépense de fabrication de ce dernier corps.

Dans un appareil en fer ayant 20 pieds sur 8, et chauffé à la vapeur, on introduit le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de marcs de soude. Il se forme du sulfure d'ammonium qui se dégage à l'état gazeux et auquel on mélange une quantité suffisante de vapeur d'eau pour empêcher la condensation du sel en cristaux. Le courant gazeux se rend dans les récipients renfermant la saumure dans laquelle il se dissout. La saumure est ensuite additionnée de sel jusqu'à saturation, comme dans le procédé ordinaire à l'ammoniaque. Les proportions entre le composé ammoniacal et le sel doivent être les suivantes : environ 65 grammes de AzH^3 pour 240 grammes de sel, par litre.

Sur ce mélange, on fait agir de l'acide carbonique. Il est aisé de comprendre qu'il faille éviter avec soin la présence de l'oxygène dans ce gaz, afin de ne pas provoquer d'oxydation ; aussi MM. Parnell et Simpson employaient-ils, à l'origine, du gaz carbonique pur ; mais aujourd'hui ils se servent de gaz de four à chaux dans lesquels on a toujours soin de constater la présence de l'oxyde de carbone ; on cuit la chaux dans une flamme réductrice.

MM. Parnell et Simpson se servent, pour enrichir l'acide sulfhydrique, d'un procédé analogue à celui de M. Chance. On sait que M. Chance, pour obtenir de l'acide sulfhydrique plus riche, a eu l'ingénieuse idée de transformer le sulfure de calcium en sulfhydrate : MM. Parnell et Simpson ont recours exactement à la même réaction et transforment le sulfure d'ammonium en sulfhydrate :



De cette manière, les gaz inertes qui accompagnent l'acide carbonique des fours à chaux se trouvent réduits de moitié. D'après M. Parnell, la quantité de sel marin employée dans ce procédé ne dépasse pas celle du procédé Solvay. Quant aux pertes d'ammoniaque que l'auteur évalue à 3 0/0 avec les appareils Solvay, elles ont été dépassées et de beaucoup dans les premiers temps de

l'application du procédé Parnell ; mais l'auteur les attribue au manque d'expérience et affirme qu'elles peuvent être réduites à la proportion des pertes dans le procédé Solvay ; il dit, en propres termes : « Nous possédons un procédé de fabrication de la soude identique, au point de vue pratique, avec le procédé ordinaire ; même consommation de sel, de combustible, d'ammoniaque, de main-d'œuvre, etc. ; nous régénérons la chaux employée dans le procédé ordinaire, et nous obtenons le soufre du procédé Leblanc à l'état d'acide sulfhydrique, absolument sans frais ni dépenses. Le calcul démontre que la valeur du soufre et de la chaux récupérés permet de produire la soude Leblanc à un prix de revient au moins aussi avantageux que la soude à l'ammoniaque. » Il faut ajouter cette phrase oubliée par l'auteur : « du moins pour la quantité de soude Leblanc qui équivaut au sel à l'ammoniaque que le procédé Solvay met à notre disposition. » Il est évident en effet, que les conclusions ci-dessus ne peuvent s'appliquer qu'à la soude Leblanc, strictement proportionnelle à la soude à l'ammoniaque, dont il est possible de combiner la fabrication avec celle du procédé Leblanc.

M. Parnell dit avoir obtenu de 3,5 parties de marcs de soude, une partie de soufre à l'état d'acide sulfhydrique. Quant à l'utilisation de l'acide sulfhydrique obtenu, M. Parnell préconise la combustion incomplète comme l'a fait M. Claus dans le four qui porte son nom. Seulement le four Claus étant breveté, M. Parnell l'a remplacé par un four dont la construction paraît analogue, mais dans lequel il a remplacé l'oxyde de fer par des briques réfractaires. Dans ces conditions, la combustion est moins complète. L'acide sulfhydrique arrive dans ce four et s'y brûle en présence d'une quantité d'air insuffisante pour la combustion complète ; une partie du soufre s'y dépose à l'état libre, l'autre partie s'échappe à l'état gazeux et traverse une tour dans laquelle les gaz sont mis en contact avec de l'eau. L'eau retient, dans ces conditions, comme on le sait depuis longtemps, des acides penta- et trithioniques provenant de la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux. Le seul fait nouveau, reconnu par M. Parnell, est la décomposition lente mais assurée dit-il, de ces oxacides du soufre par l'acide sulfhydrique. Quant à l'emploi d'un chlorure pour favoriser la précipitation du soufre, il est dû aux recherches de M. Schaffner, à Aussig.

M. Parnell a constaté que la réaction immédiate entre les acides sulfureux et sulfhydrique ne dépasse pas 66 0/0 à 70 0/0 ; mais les 30 à 35 0/0 restants sont peu à peu décomposés, lorsque les

acides thioniques sont seuls en présence de l'acide sulfhydrique ; il se forme du soufre et de l'eau.

Ces résultats ont été appliqués de la manière suivante par MM. Parnell et Simpson. La combustion de l'acide sulfhydrique a lieu dans de telles conditions, que les produits gazeux renferment toujours un excès d'acide sulfhydrique, précaution qui a pour effet la production minima d'acides thioniques. Lavage des gaz dans une tour à eau dans laquelle on introduit en même temps de l'acide sulfureux provenant de la combustion d'acide sulfhydrique employé en proportions voulues, de manière à réduire au minimum le volume gazeux sortant de la tour. Le soufre précipité est traité par les procédés connus.

L'auteur termine sa communication en disant qu'il ne lui est pas encore possible de donner des nombres très certains, mais qu'il estime que 90 à 95 centièmes du soufre renfermé dans l'acide sulfhydrique peuvent être récupérés à l'état de soufre commercial. Il est à penser que l'application du four Claus au procédé de MM. Parnell et Simpson serait la meilleure manière d'utiliser l'acide sulfhydrique obtenu.

N° 43. — Sur un nitrophénol, « le camphonitrophénol », isomérique avec le nitrocamphre- α ; par H. P. CAZENEUVE.

Quand on fait bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré soit le nitrocamphre- α , soit le chlorhydrate de nitrocamphre ou le trimère dérivé que nous avons décrit (1), on obtient facilement un corps neutre, isomérique du nitrocamphre, qui ne possède plus la fonction acétone, mais la fonction alcool tertiaire ou phénol.

I. — Voici le mode de préparation : on fait bouillir le nitrocamphre avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique pur et concentré, pendant une demi-heure. 10 0/0 environ de substance reste insoluble, subissant une modification que nous n'avons pas étudiée. Le liquide incolore est étendu de trois fois son volume d'eau. Il louchit légèrement ; on agite avec du noir animal lavé, on filtre et on évapore à siccité. On essore les cristaux que l'on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Les cristaux perdent, dans le vide sur l'acide sulfurique, une molécule d'eau de cristallisation.

Substance employée.....	1,3598
H ² O.....	0,1115
Soit, en centième.....	8,19
Une deuxième expérience a donné.....	8,49
La formule C ¹⁰ H ¹⁵ (AzO ²)O, H ² O exige.....	8,37

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, 4. 4, p. 243, 1899.

Le corps pulvérisé doit rester dans le vide quarante-huit heures.

La dessiccation à 100° donne des pertes ; le corps se volatilise.

A 30°, le corps perd déjà toute eau de cristallisation.

Le corps a donné à l'analyse élémentaire les résultats suivants :

Substance employée.....	0,3328
CO ²	0,7403
H ² O.....	0,2380
Substance employée.....	0,2864
Az.....	0,203

Soit, en centièmes

	I.	II.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹³ (AzO ³)O.
C.....	60.66	"	60.94
H.....	7.93	"	7.61
Az.....	"	7.08 (1)	7.10

Cristallisé dans l'eau, cet isomère du nitrocamphre a donc pour formule brute C¹⁰H¹³(AzO³)O.H²O.

Parfaitement pur, il est d'une grande blancheur. Il est soluble dans l'eau, plus soluble que l'acide camphorique, ce qui est exceptionnel dans la série du camphre et en rapport avec la fonction phénolique que nous démontrerons.

100 parties d'eau dissolvent	5,10	gr de matière à	0°
—	—	6,45	— 15,5
—	—	10,41	— 31

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Hydraté, il commence à se ramollir vers 60° en perdant une partie de son eau de cristallisation ; il n'est réellement fondu qu'à 70°. Déshydraté préalablement dans le vide sur l'acide sulfurique, ou à l'air à la température de 50°, il fond à 220° en se colorant, puis il se décompose en se sublimant partiellement. Il est dextrogyre.

Pour une solution de 1,8 0/0 dans l'alcool absolu, on obtient $[\alpha]_D = +10^\circ$.

Dans la benzine, le pouvoir rotatoire est semblable. Cette observation a son importance. Le nitrocamphre, nous l'avons vu, a un pouvoir rotatoire très différent au sein de la benzine ou de l'alcool.

(1) Ce résultat si approximatif a été obtenu par la méthode de Dumas combinée avec l'appareil Dupré, suivant le mode opératoire indiqué par nous *Bulletin de la Société chimique*, t. 49, p. 900.

D'abord il est lévogyre ; ensuite, au sein de la benzine, il dévie : — 140° pour une solution à 0,5 0/0 et — 7°,5 seulement au sein de l'alcool.

Cristallisé lentement dans une solution hyalalcoolique, on peut obtenir des cristaux mesurables, dont j'ai confié l'examen à M. Morel, maître de conférences à la Faculté des Sciences.

Voici les résultats de ses observations : ces cristaux sont des prismes allongés presque rectangulaires. Quoique leurs arêtes soient arrondies, on y voit cependant des facettes de modification assez nettes ; malheureusement les sommets sont mal terminés et les mesures sont absolument impossibles.

D'autres cristaux présentent des faces prismatiques très bien développées, mais les sommets sont en général irréguliers ; on y reconnaît de nombreuses modifications à tendance certainement hémiedrique et probablement non superposable. Quelques individus présentent un biseau bien défini, symétrique par rapport aux faces prismatiques, quoique cependant inégalement développé sur ses deux faces : on reconnaît alors que l'on a affaire à un prisme orthorhombique dans lequel domine le type octaédral et qui s'allonge perpendiculairement à h_1 . La forme dominante est :

$$m p e^1 g^1.$$

Les faces e^1 correspondent aux faces latérales du prisme plus haut décrit ; les faces m , au biseau terminal ; p et g^1 manquent souvent et ne sont qu'à l'état de facettes modifiantes ; h^1 s'est rencontré une seule fois. Il y a encore une facette e^x en zone avec e^1 , mais elle n'a pas été déterminée avec exactitude ; il en a été de même des nombreuses facettes obliques qui se trouvent entre m et e^1 .

Les mesures des angles ont donné

	Mesurés.	Calculés.
$m : m$	121° 10'	»
$e^1 : e^1$	87° 32'	»
$m : e^1$	110° 48'	110° 51'
$p : g^1$	90° 1'	99°
$p : e^1$	133° 43'	133° 46'

Les rapports des axes sont :

$$a : b : c = 1,774 : 1 : 4,861.$$

Le nitrocamphre, cristallisé dans la benzine, avait déjà donné des prismes orthorhombiques. Cette forme a persisté dans la transformation isomérique. Nous rappellerons que dans une étude

en collaboration avec M. Morel (1) nous avons constaté que les dérivés monosubstitués du camphre étaient clinorhombiques et les dérivés bisubstitués orthorhombiques.

Le nitrocamphre et son isomère font exception à cette règle. Toutefois, il est bon de remarquer que la clinorhombicité est très voisine de l'orthorhombicité dans les monosubstitués.

On peut donc avancer que, dans les dérivés substitués du camphre, le caractère cristallographique varie peu. Le camphre, corps générateur, diffère beaucoup plus de ses dérivés substitués que ceux-ci ne diffèrent entre eux.

II. — Cet isomère rougit le tournesol et décompose les carbonates. Il donne des sels bien cristallisés que nous étudierons. Il colore en rouge le perchlorure de fer sans donner de précipité. Les acides minéraux font disparaître cette coloration, tandis que le trimère primitif prend une coloration violette magnifique en formant le composé $C^8H^{14} \begin{matrix} \diagup CHAzO^2 \\ | \\ C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}$.

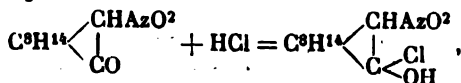
Le nitrocamphre donne cette même coloration au sein de l'alcool; au sein de l'eau, il se forme un précipité, la combinaison ferrique étant insoluble.

La phénylhydrazine n'a pas d'action, ce qui indique la disparition du groupe CO du nitrocamphre. Inversement, le chlorure d'acétyle, qui n'a pas d'action sur le nitrocamphre, décompose instantanément cet isomère en donnant un dérivé acétylé $C^{10}H^{14}(C^2H^3O)(AzO^2)O$, que nous décrirons dans une note spéciale.

Le nitrocamphre a pour formule $C^8H^{14} \begin{matrix} \diagup CHAzO^2 \\ | \\ CO \end{matrix}$.

Le nouvel isomère doit être $C^8H^{14} \begin{matrix} \diagup CAzO^2 \\ || \\ COH \end{matrix}$ avec échange de deux atomicités entre les carbonés. Le dérivé acétylé est l'éther de ce phénol isomérique $C^8H^{14} \begin{matrix} \diagup CAzO^2 \\ || \\ CO.C^2H^3O \end{matrix}$, il a d'ailleurs toutes les propriétés d'un éther.

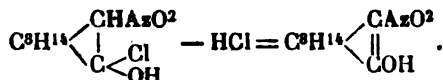
La transformation du nitrocamphre en ce phénol isomérique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, s'explique de la façon suivante. Il se forme d'abord le chlorhydrate que nous avons décrit dans une précédente note :



(1) Bull. Soc. chim., t. 44, p. 161.

véritable chlorhydrine du glycol que nous avons signalée précédemment $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup CHAzO^2 \\ | \\ C \\ \diagdown OH \end{array}$.

Cette chlorhydrine se décompose de la façon suivante :



Le chlore s'empare de l'hydrogène fortement basique voisin de AzO^2 et laisse un phénol isomérique au lieu du nitrocamphre primitif.

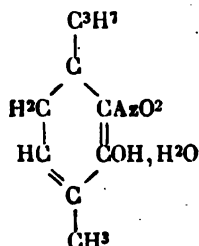
Nous appelons cet isomère le *camphonitrophénol*, pour rappeler sa fonction et son origine. Ce phénol pourrait être le dihydronitrocarvacrol.

Le carvacrol est $C^8H^{12} \begin{array}{l} \diagup CH \\ || \\ C \\ \diagdown COH \end{array}$.

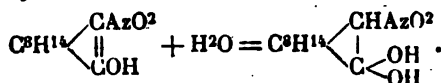
On conçoit un nitrocarvacrol dérivé $C^8H^{12} \begin{array}{l} \diagup CAzO^2 \\ || \\ C \\ \diagdown COH \end{array}$ différant par 2 d'hydrogène de notre phénol. Or, le carvacrol apparaît dans l'action de l'iode sur le camphre. Il serait intéressant de confirmer ce rapprochement par voie expérimentale en hydrogénant, puis nitrant le carvacrol. Mais il est à présumer que les isoméries nombreuses dans cette série ménageraient quelques déceptions.

Nous avons encore confirmé la fonction phénolique du camphonitrophénol en préparant l'éther éthylique par double décomposition du sel sodique avec l'iodure d'éthyle. Nous décrirons ce composé.

Le camphonitrophénol, qui est un hydrate, a donc pour formule de constitution, en partant de la formule de Kékulé,



Quand on le fait bouillir avec la potasse concentrée, il subit un phénomène d'hydratation :



Ce corps $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup CHAzO^2 \\ | \\ C \\ \diagdown OH \end{array}$, au contact de l'excès de base, devient

le trimère que nous avons décrit dans une précédente note. La réaction violette si nette avec le perchlorure de fer, après saturation par l'acide chlorhydrique de l'excès de potasse, prouve d'une façon non douteuse cette hydratation ou transformation régressive.

L'amalgame de sodium opère plus rapidement cette transformation, qui a lieu sans ébullition à la chaleur du bain-marie. La soude à l'état naissant agit plus immédiatement. L'hydrogène ne paraît pas intervenir.

Le groupe AzO^2 n'est pas atteint dans cette action. Nous nous sommes assuré que l'étain et l'acide chlorhydrique ne donnent pas non plus l'amidophénol prévu par la théorie. Le camphonitrophénol reste inaltéré après une heure d'ébullition au sein de l'alcool aqueux avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Nous essayons en ce moment le sulfhydrate d'ammoniaque qui a permis à Hofmann de transformer le nitrophénol ordinaire en amido-phénol.

L'action du perchlorure de phosphore comme de l'acide iodhydrique offre un grand intérêt.

L'éthérification par les acides à éléments halogènes aboutirait en définitive à la réduction de la molécule camphre et au passage à un camphène chloronitré ou iodonitré :



Nous étudions cette action.

N° 44. — Sur la valeur antiseptique du camphonitrophénol ;
par M. P. CAZENEUVE.

Au moment où l'attention est attirée sur les microbes pathogènes et les moyens thérapeutiques de les combattre, il m'a paru intéressant d'étudier l'action antiseptique du camphonitrophénol sur deux bacilles très importants, le *bacillus anthracis* et le *staphylococcus pyogenes aureus*.

Dans le laboratoire de mon collègue, le professeur Arloing, j'ai institué, avec M. Courmont, chef des travaux, les expériences suivantes :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Deux séries de cinq ballons sont remplies avec 40 centimètres cubes de bouillon de bœuf salé et neutre et additionnés de 2, 4, 6, 8 et 10 centigrammes de camphonitrophénol.

21 janvier. Dans une des séries, nous ensemençons du *bacillus anthracis* végétant très bien, quoique atténué. Dès le lendemain, les cinq ballons sont troubles.

27 janvier. La culture est également avancée dans tous les ballons.

Nous obtenons les mêmes résultats avec le *staphylococcus aureus*.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

1^{er} février. Deux séries de trois ballons sont remplies avec 15 centimètres cubes de bouillon de bœuf salé et neutre et sont additionnées de 10, 20 et 40 centigrammes de camphonitrophénol.

Une série est ensemencée avec le *bacillus anthracis*, l'autre avec le *staphylococcus aureus*. Les ballons à 10 centigrammes ont donné une végétation peu active, mais suffisante pour admettre que cette dose n'est pas toxique pour ces microbes. Les ballons à 20 et à 40 centigrammes sont restés clairs après huit jours d'exposition à l'étuve.

Il faut donc 20 centigrammes de camphonitrophénol pour rendre complètement stériles 15 centimètres cubes de bouillon. Une dose limite est à peu près de 15 centigrammes.

Donc 1 centigramme de substance stérilise environ 1 centimètre cube de bouillon.

Le camphonitrophénol est donc un corps qui a un pouvoir antiseptique assez faible.

Expérimenté chez les animaux supérieurs il n'est toxique qu'à des doses élevées.

N° 45. — Sur les camphonitrophénates ; par M. P. CAZENEUVE.

Le camphonitrophénol, que nous avons décrit, rougit le tournesol, décompose les carbonates et donne facilement des sels dont la plupart sont cristallisés.



Ces sels sont comparables aux nitrophénates formés avec le nitrophénol ordinaire. Ils sont isomériques avec les nitrocamphrates précédemment décrits (1).

Les camphonitrophénates sont généralement solubles dans l'eau.

(1) Bull. Soc. chim. t. 49, p. 92.

Les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de cuivre, de plomb, de zinc, de fer, de baryte, sont solubles dans l'eau. Les sels d'argent, de mercure, sont peu solubles. Le sel de chaux est insoluble. Les sels de quinine et de cinchonine sont insolubles dans l'eau. Mais beaucoup d'alcaloïdes, comme la morphine, donnent des sels solubles.

Les nitrocamphrates alcalino-terreux et métalliques sont, au contraire, tous insolubles dans l'eau.

Le nitrocamphrate ferrique offre au sein de l'alcool la même coloration rouge sang que le camphonitrophénate ferrique. Mais ce dernier est très soluble dans l'eau, tandis que son isomère est absolument insoluble. Le nitrocamphrate ferreux se présente sous la forme de lames hexagonales, insolubles dans l'eau, d'une couleur rouge violet vin nouveau, éclatante. Le camphonitrophénate ferreux n'offre aucune particularité comme coloration. Il est soluble dans l'eau et est assez oxydable. Les nitrocamphrates sont dextrogyres, tandis que le nitrocamphre générateur est lévogyre. Les camphonitrophénates sont faiblement dextrogyres comme le camphonitrophénol générateur.

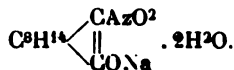
Nous avons préparé et étudié les sels de sodium, de calcium et d'ammonium.

Camphonitrophénate de sodium $C^{10}H^{14}Na(AzO^2)O, 2H^2O$. — On prépare ce sel en faisant bouillir le camphonitrophénol avec un excès de bicarbonate de soude pur. On évapore à siccité au bain-marie. On reprend par l'alcool à 98° bouillant, qui abandonne de belles aiguilles blanches par le refroidissement.

Ces aiguilles, séchées à 100°, perdent 2 molécules d'eau de cristallisation.

Le sel desséché a donné à l'incinération 10,75 0/0 de carbonate de soude. La formule $C^{10}H^{14}Na(AzO^2)O$ exige 10,50.

Ce sel répond à la formule rationnelle :



Il est très soluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme. En solution dans l'eau ou dans l'alcool, il donne, comme le camphonitrophénol une magnifique coloration rouge avec le perchlorure de fer, comme le ferait du méconate de soude.

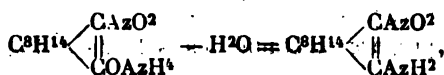
Camphonitrophénate de calcium $[C^{10}H^{14}(AzO^2)O]^2Ca$. — En ajoutant de l'eau de chaux à une solution aqueuse de camphonitrophé-

nol, on obtient un précipité de sel calcique qu'on recueille, qu'on lave et qu'on sèche à 100°. L'analyse a donné

Substance employée.....	1 ^{er}
CaO.....	0,131
Soit Ca 0/0.....	9.35
La formule $[C^{10}H^{14}(AzO^2)O]^2Ca$ exige 0/0.....	9.25

Ce sel est très peu soluble dans l'eau. Il se dissout à la faveur de l'acide carbonique, puis se précipite à l'état cristallin par l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool et les autres dissolvants.

Camphonitrophénate d'ammonium $C^{10}H^{14}(AzO^2)O, AzH^4$. — On ajoute un excès d'ammoniaque pure à une solution aqueuse de camphonitrophénol. On évapore à siccité, on fait recristalliser dans l'eau. Ce sel cristallise en longues aiguilles blanches, infusibles, qui commencent à se sublimer au delà de 150°. Une très faible partie se décompose. Il ne se dégage pas d'ammoniaque, et il ne se forme pas d'amide correspondante. Théoriquement, on aurait pu concevoir la transformation suivante par la chaleur :



avec formation d'un-amido-nitrocamphène.

Il n'en est rien, ce qui est une preuve de la solidité de l'oxygène et de la présence de COH dans une chaîne fermée, c'est-à-dire du caractère phénolique du corps générateur.

L'anhydride phosphorique donne une matière résineuse très aromatique que nous n'avons pas pu purifier.

Ce sel ammoniacal dégage du gaz ammoniac au contact des bases, à froid. Nous ne l'avons pas analysé. Il correspond, sans aucun doute, à la formule $C^{10}H^{14}(AzO^2)O, AzH^4$. Nous nous sommes assuré qu'il ne renfermait pas d'eau de cristallisation.

N° 46. — Sur l'action que le maltose exerce vis-à-vis de la diastase pendant la saccharification; par M. L. LINDET.

Si dans les conditions ordinaires de la saccharification industrielle, on traite de l'amidon par la diastase, on voit l'amidon se dédoubler en maltose et en dextrine, puis, par une action ultérieure, la diastase attaque les dextrines et les transforme en maltose; mais cette saccharification secondaire s'arrête quand le moût contient une certaine dose de maltose et il reste toujours à côté de ce maltose une quantité notable de dextrines inaltérées.

Si à ce moment, comme on le pratique dans l'industrie de

l'alcool de grains, on met le moût en fermentation, on voit, au fur et à mesure que le maltose disparaît à l'état d'alcool et d'acide carbonique, la diastase réagir sur les dextrines, qui, quelques instants auparavant, semblaient inattaquables, et les transformer en maltose.

Payen a en effet montré que l'accumulation du maltose dans un moût formait obstacle à la saccharification même, qui s'arrêtait alors, mais que, si on faisait disparaître ce maltose par la fermentation, la saccharification reprenait son activité vis-à-vis des dextrines.

En 1860, Musculus (1) contesta ce fait, et l'on sait de quelle façon magistrale Payen, en 1865 (2), réfuta les objections de Musculus.

Plus tard, en 1879, O'Sullivan (3) semblait dire dans un mémoire présenté à la Société chimique, que la saccharification de la dextrine est produite par l'action simultanée de la diastase et de la levure de bière.

Cette intervention de la levure, autrement que comme agent capable d'éliminer le maltose, me semble inutile à supposer. J'ai obtenu en effet avec la diastase précipitée seule (en présence du chloroforme pour éviter les altérations), des quantités de maltose représentant 76 et 83 0/0 des dextrines mises en œuvre.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Kjeldahl a prétendu que cette action tardive de la diastase pendant la fermentation n'est pas due à l'élimination du sucre, mais au long espace de temps pendant lequel la diastase a l'occasion d'agir, et que si l'on abandonnait à elle-même une trempé, on verrait, après un temps suffisamment long, la saccharification aussi avancée que dans le cas où la trempé aurait été préalablement soumise à la fermentation.

En présence de ces contradictions, j'ai cherché une méthode qui permit de contrôler et de confirmer la théorie de Payen.

Cette confirmation, je l'ai trouvée dans l'emploi de la phénylhydrazine, qui, précipitant le maltose à l'état de phénylmaltosazone insoluble, l'élimine ainsi de la solution, et permet alors à la diastase de réagir sur la dextrine, comme elle aurait réagi dans le cas où ce maltose aurait été éliminé à l'état d'alcool et d'acide carbonique.

Avant d'entreprendre les expériences dont je vais rendre compte,

(1) MUSCULUS, *Annales de Physique et de Chimie*, 3^e série, t. 60, p. 203.

(2) PAYEN, *Annales de Physique et de Chimie*, 4^e série, t. 4, p. 236.

(3) O'SULLIVAN, *Bulletin de la Société chimique*, t. 32, p. 493.

(4) KJELDAHL, *Mémoires du laboratoire de Carlsberg*, 1879, p. 148.

je me suis assuré que, dans les conditions où je me suis placé, la phénylhydrazine, malgré la légère acidité que lui donne l'acide acétique en présence duquel on la fait agir, ne saccharifie pas la dextrine, et ne transforme pas cette dextrine directement en maltose. — Je me suis en outre assuré que ni la phénylhydrazine en excès, ni ses sous-produits n'influençaient la rotation polarimétrique des liqueurs observées.

Lorsque le moût ne contenait pas de phénylhydrazine, je dosais le maltose par la liqueur de Fehling, en appliquant le pouvoir réducteur de 86/100. J'attribuais alors au maltose présent dans le moût une partie de la rotation observée et la différence, en donnant aux dextrines un pouvoir rotatoire moyen de $\alpha_d = 190^\circ$, me permettait d'estimer la proportion de ces dextrines. Mais dès que le moût avait été traité par la phénylhydrazine, je devais renoncer à l'emploi de la liqueur de Fehling, que cette phénylhydrazine aurait réduite, et de calculer les quantités de maltose disparues ou de dextrines transformées d'après les rotations observées.

I. — Dans une première expérience, j'ai pris un moût saccharifié à refus par la diastase, contenant par conséquent une quantité maxima de maltose que la saccharification ne peut dépasser.

100 centimètres cubes de ce moût contiennent :

Maltose.....	2 ^{sr} ,730	70.1 %
Dextrines.....	1,163	29.9

Je laisse ce moût au contact de la diastase et le maintenant pendant plusieurs jours à la température de 62°, j'ajoute une quantité de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de soude, telle que non seulement les 2^{sr},730 de maltose préexistant, mais encore le maltose provenant de la saccharification ultérieure de la dextrine, soient précipités, et j'obtiens alors la disparition de 3^{sr},236 de maltose : 0^{sr}, 506 de maltose se sont donc formés aux dépens des dextrines contenues dans le moût. Près de 50 0/0 de ces dextrines se sont saccharifiées, que je n'aurais pu faire disparaître en présence du maltose.

II. — Je prends ensuite un moût, saccharifié également à refus par la diastase, et je le divise en deux parties égales : je précipite dans l'une et dans l'autre des quantités inégales de maltose par la phénylhydrazine, et les moûts, ainsi débarrassés d'une partie de leur maltose, présentent la composition suivante :

Moût A.

Maltose.....	2 ^{sr} ,660	32.9 %
Dextrines.....	5,420	67.1

Moût B.

Maltose.....	6,340	60.8
Dextrines.....	4,142	39.7

J'ajoute dans chacun de ces moûts de la diastase et je les abandonne à la température de 25°, température à laquelle on voit, pendant la fermentation industrielle des moûts de grains, la diastase réagir sur les dextrines.

Si la théorie de Payen est exacte, une partie du maltose étant disparue dans l'un et l'autre moût, la saccharification doit reprendre son activité. En outre elle doit être plus complète dans le moût A que dans le moût B, puisque le moût A contient moins de maltose que le moût B. Enfin la saccharification dans l'un et l'autre doit s'arrêter quand il y a un maximum de maltose produit, maximum qui devra entraver l'action de la diastase sur les dextrines.

C'est ce qui a lieu en effet. La saccharification reprend plus active dans le moût A, où après quarante-huit heures 2^{sr},431 de dextrines, c'est-à-dire 46,7 0/0 des dextrines primitives, se trouvent transformés en maltose, tandis que dans le moût B, et après le même laps de temps, 0^{sr},545 de dextrines, c'est-à-dire 13 0/0 se sont saccharifiés.

Et les deux moûts ont alors une composition presque identique, avec un maximum de maltose variant de 63 à 65 0/0.

Moût A.

Maltose.....	5,225 ^{gr}	63.6 0/0
Dextrines.....	2,989	36.4

Moût B.

Maltose.....	6,915	65.6
Dextrines.....	3,617	34.4

III. — Poussant alors l'expérience plus loin, me servant encore d'un moût saccharifié à refus et le divisant en deux parties égales, je fais disparaître dans l'une tout le maltose, dans l'autre une portion du maltose seulement. 100 centimètres cubes de ces moûts renferment :

Moût A'.

Maltose.....	traces	
Dextrines.....	5 ^{sr} ,060	100 0/0

Moût B'.

Maltose.....	2,440	35
Dextrines.....	4,521	65

J'ajoute dans les moûts A' et B' la même quantité de diastase et je les maintiens à 25°, comme dans le cas précédent. J'obtiens alors :

Moût A'.

Au bout de 24 heures, dextrines transformées....	1 ^{gr} ,998	39.5 %
— 72 — — —	3,187	62.9

Moût B'.

Au bout de 24 heures, dextrines transformées....	2,125	47.0
— 72 — — —	2,125	47.0

Les deux moûts se montrent alors composés ainsi qu'il suit :

Moût A'.

Maltose.....	3,363	64.2 %
Dextrines.....	1,873	35.8

Moût B'.

Maltose.....	4,603	66.1
Dextrines.....	2,396	33.9

Il faut donc admettre que c'est bien l'accumulation du maltose qui cause l'arrêt de la saccharification, et que, si le maltose vient à disparaître à l'état d'alcool et d'acide carbonique, ou s'il vient à disparaître à l'état de composé phénylhydraziné insoluble, la diastase reprend son activité saccharifiante vis-à-vis des dextrines.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le tellure-éthyle; A. MARQUARDT et A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2042). — Si l'on fait tomber sur du zinc-éthyle, en solution étherée, une semblable solution de tétrachlorure de tellure, on obtient un liquide huileux qui, par évaporation de l'éther, se change en une combinaison zincique blanche et pulvérulente. On la traite par l'acide chlorhydrique étendu, puis par le carbonate de sodium; après filtration, on évapore et l'on reprend par l'alcool absolu, qui dissout le chlorure de triéthyltellure $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, corps bien cristallisé, fusible à 174°.

Il n'a été possible, en aucun cas, d'obtenir le tellure-tétréthyle; ainsi, par l'action du zinc-éthyle sur la combinaison de chlorure de zinc et de chlorure de tellure-triéthyle, on n'obtient pas de tellure-tétréthyle, mais ses produits de décomposition: un butane et le tellure diéthyle.

On peut préparer l'iodeure de triéthyltellure en traitant le tellure-éthyle par l'iodeure d'éthyle, et le bromure en chauffant l'iodeure précédent avec du bromure d'argent; le bromure fond à 162°, l'iodeure à 92°.

Il n'a pas été possible de préparer le tellure-tétraphényle. CH. C.

Sur l'apiol; J. GINSBERG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2514).

— Le tribromapiol $C^{12}H^{14}Br^3O^4$ s'obtient en faisant tomber 2 parties de brome sur 1 partie d'apiol en solution sulfocarbonique. Le produit de la réaction, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 88-89°. L'iso-apiol donne, dans les mêmes conditions, un corps possédant bien la composition du tribromapiol, mais fondant à 120°.

L'iso-apiol, dissous dans la benzine et traité par le perchlorure de phosphore, se transforme en une huile brune qui ne tarde pas à se solidifier. Le composé est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. On ne peut dire si ce corps est un produit d'addition ou de substitution, les analyses ne permettant pas de conclure pour l'une des deux formules $C^{12}H^{12}O^4Cl^2$ ou $C^{12}H^{14}O^6Cl^2$.

Le dérivé nitré de l'isoapiol, traité par 20 parties de brome, donne un corps fusible à 159°, et renfermant $C^{10}H^8Br^4O^2$. Enfin, l'iso-apiol, oxydé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, se transforme en un acide fusible à 250°, et que l'on ne peut identifier avec l'acide décrit par Ciamician et Silber. CH. C.

Sur quelques anhydrobases dérivées de la m.-xylidine dissymétrique; E. GUDEMAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2549).

— Le formoxylide fusible à 108°, chauffé au bain-marie avec du pentasulfure de phosphore, fournit une masse soluble dans les alcalis étendus, et d'où l'acide chlorhydrique précipite un corps sulfuré fondant à 105° et qui est le thioformoxylide $C^6H^3(CH^3)^3.AzH.CSH$. Ce corps, oxydé par le ferricyanure de potassium en solution alcaline, a donné une huile, qui distillée dans un courant de vapeur et dissoute dans l'acide chlorhydrique, a fourni à l'analyse des nombres correspondant au méthénylamidoxylylmercaptan $C^6H^2(CH^3)^3\begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix}CH$.

En partant de l'acétoxylyde, on obtient de même par le persulfure de phosphore le thioacétoxylyde $C^6H^3(CH^3)^3AzHCSCH^3$, fu-

sible à 80°, et par oxydation de celui-ci l'éthénylamidoxylmercaptan $C^6H^3(CH^3)^2 \begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CCH^3$.

La xylidine, chauffée vers 200° avec de l'acide benzoïque, donne le benzoxylide $C^6H^3(CH^3)^2 AzHCOC^6H^3$, corps cristallisé, soluble dans l'alcool, fusible à 187-189°. Le dérivé sulfuré obtenu par le persulfure de phosphore fond à 90°, mais le rendement est très faible, le benzoxylide se décomposant facilement au contact du sulfure de phosphore ou des alcalis. Par oxydation au moyen du ferricyanure, il donne de même le benzénylamidoxylmercaptan $C^6H^3(CH^3)^2 \begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CC^6H^3$.

O. S. P.

Sur l'acétopropylbenzine, l'acétocumène et leurs dérivés; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2224). — Pour s'assurer si de même que cela a lieu avec d'autres radicaux (*Bull.*, t. 46, p. 12 et 13; t. 47, p. 414), le groupe acétyle peut déterminer une transposition moléculaire dans le groupe propyle en position para, l'auteur a étudié comparativement l'acétopropylbenzine et l'acétocumène. Il a préparé les dérivés hydroxamiques et hydraziniques de ces deux corps, ainsi que de leurs dérivés nitrés et amidés.

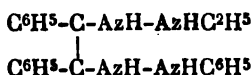
Il a de plus étudié leur oxydation de même que celle de leurs produits nitrés. Dans aucun cas il ne s'est produit de transposition moléculaire à l'intérieur du groupe propyle.

O. S. P.

Action de la chaleur sur la benziledihydrazone; K. AUWERS et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2806).

— L'action de la chaleur transforme l' α -dioxime du benzile $C^6H^5-C=Az(OH)$ en son isomère stéréochimique $C^6H^5-C=Az(OH)$ $\begin{smallmatrix} C^6H^5-C=Az(OH) \\ (OH)Az=C-C^6H^5 \end{smallmatrix}$

Dans l'intention de faire subir à la dihydrazone du benzile

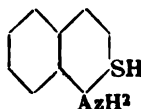
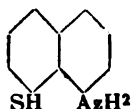


la même transposition, les auteurs l'ont chauffée en tube scellé à 200-210° avec de l'alcool. Dans ces conditions, il y a un départ d'aniline et formation d'un nouveau corps, la triphényltriazone, qui inaugure un noyau nouveau, le triazone:



Le nouveau corps cristallise en lamelles incolores et transparentes, distillant sans décomposition et fondant à 122°. L. BV.

Sur les combinaisons ortho-amidées des mercaptans aromatiques (III); P. JACOBSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2624). (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 750). — L'oxydation d' α -thionaphtalides a conduit l'auteur à la préparation d'une série de dérivés de l' α -amidonaphtylmercaptan. Il restait à déterminer si, dans cette série d'amidonaphtylmercaptans, le noyau appartenait à la péri-série ou à l'ortho-série. En un mot, il fallait décider entre les deux formules :

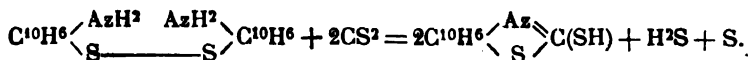


L'oxydation de l'éthénylamidonaphtylmercaptan ayant donné de l'acide phtalique, on voit que l'un des noyaux benzéniques de la naphthaline était encore intact et que la deuxième formule doit seule être conservée.

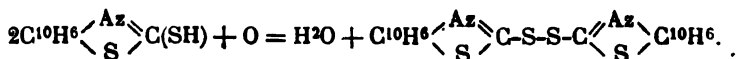
Quand on oxyde l'amidonaphtylmercaptan, on obtient un produit, déjà décrit par les auteurs, ayant pour constitution



et pouvant être appelé *diamidodinaphtyldisulfuro*. Cette constitution peut être établie par sa réaction sur le sulfure de carbone :



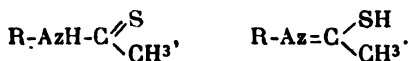
Le nouveau corps est le *thiocarbamidonaphtylmercaptan*; il cristallise en petites aiguilles incolores fondant à 220°. Quand on oxyde sa solution alcaline par le ferricyanure de potassium, on le transforme en un nouveau disulfure :



La formation d'anhydrides des amidomercaptans par l'oxydation des thioamides a été tentée dans la β -série de la naphthaline. Ce travail a été fait sur le conseil de l'auteur par M. Süllwald. Le produit de départ est la β -thio-acétonaphtalide. On la prépare en fondant ensemble, par petites portions, 5 parties d'acétonaphtalide et 3 de pentasulfure de phosphore. La masse fondue est ensuite pulvérisée et reprise par une lessive de soude. On déplace le com-

posé formé par un courant d'acide carbonique et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient des rendements de 40 à 500/0.

La β -thio-acétonaphtalide cristallise par un refroidissement rapide de sa solution alcoolique sous forme d'aiguilles fondant à 145-146°. Au bout de quelque temps, la liqueur-mère abandonne des cristaux tabulaires ayant le même point de fusion. Ces deux formes cristallines différentes correspondent sans doute aux deux formes desmotropes de la thio-amide :

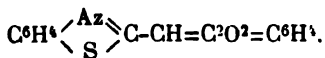


L'oxydation de la thio-amidonaphtalide donne naissance à l'éthénylamidonaphtylmercaptan (1).

L'oxydation se fait encore au moyen du ferricyanure de potassium en solution alcaline. Le corps obtenu, recristallisé dans l'alcool, est en lamelles brillantes fondant à 81°.

L'auteur a remarqué que le thiazol de M. Hantzsch et la pyridine, le benzothiazol ou méthénylamidophénylmercaptan d'Hofmann et la quinoléine, l'éthénylamidophénylmercaptan du même auteur et la quinaldine appartenaient à des séries parallèles. Hofmann a montré que ces deux séries jouissaient l'une et l'autre de la propriété de donner des *cyanines*. Les bases pyridiques et quinoléiques donnent naissance à une autre série de matières colorantes par l'action de l'anhydride phtalique. Ces matières colorantes ont été nommées *phtalones*. L'auteur a réussi à préparer, avec le méso-méthylbenzothiazol, une phtalone complétant ainsi l'analogie des deux séries.

Cette *phtalone* prend naissance quand on chauffe à 180-200° pendant quatre heures un mélange, en proportions moléculaires, de la base et d'anhydride phtalique avec un peu de chlorure de zinc. On reprend la masse fondue par l'acide chlorhydrique à l'ébullition et on fait cristalliser dans l'acide acétique. Cette combinaison fond au-dessus de 320° et se sublime presque sans décomposition sous forme de flocons jaunes. Sa constitution est évidemment :



(1) M. Hantzsch a donné une nomenclature à laquelle se rattachent tous les corps décrits par M. Jacobson. Ce sont en effet des dérivés du thiazol (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 49, p. 506). D'après cette nomenclature l'éthénylamidonaphtylmercaptan prend le nom de *mésométhyl- β -naphthothiazol*, le thiocarbamidonaphtylmercaptan celui de *mésosulphydronaphtothiazol*, le disulfure correspondant celui de *sulfure de mésonaphtothiazyle*, etc., etc.

Elle donne un dérivé sulfoné par l'acide sulfurique fumant, dont le sel de sodium jouit de propriétés très analogues à celles du composé quinaldique correspondant.

L'éthénylamidonaphtylmercaptan, chauffé avec l'anhydride phtalique et le chlorure de zinc à 190-210°, donne aussi une *phtalone*. On la purifie par cristallisation dans la nitrobenzine. L. BV.

Contribution à l'étude de l'acide opianique ; A. BISTRZYCKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2518). — L'auteur a étudié les combinaisons que forme l'acide opianique avec les phénylhydrazines substituées et les diamines en général.

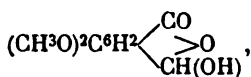
L'acide opianique se combine à la diphénylhydrazine dissymétrique avec perte d'eau en donnant un corps cristallisé de formule



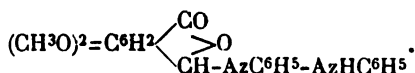
Il fond à 171° et est très soluble dans les dissolvants usuels, sauf la ligroïne et l'eau. Le sel de calcium, obtenu par addition de chlorure de calcium à la solution ammoniacale, cristallise avec huit molécules d'eau qu'il perd à 120°.

Dans les mêmes conditions, l'acide nitro-opianique donne un dérivé fusible à 217°, peu soluble dans l'éther et la benzine, insoluble dans le pétrole. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration bleu foncé, qui disparaît bientôt.

Avec l'hydrazobenzine, on obtient, par une réaction, analogue un corps blanc fusible à 186°, presque insoluble dans l'éther et la ligroïne. Il ne se dissout pas dans les alcalis et ne présente pas les réactions d'une aldéhyde. Aussi l'auteur admet que l'acide opianique se transforme d'abord en ce corps tautomère



qui réagit seul sur l'hydrazobenzine en donnant le dérivé



La benzidine réagit sur deux molécules d'acide opianique. Le dérivé ainsi obtenu est insoluble dans tous les dissolvants, sauf la nitrobenzine bouillante ; mais alors il se colore fortement. Il ne fond pas encore à 320° et se comporte vis-à-vis des alcalis comme l'acide anilido-opianique.

L'urée donne avec l'acide opianique une combinaison $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^5\text{Az}^2$ insoluble dans la soude à froid, mais soluble à chaud, ainsi que dans

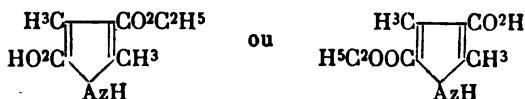
la potasse froide. On n'a pu lui enlever une seconde molécule d'eau. Du reste la diphénylurée symétrique ne donne pas de produit analogue, de sorte que sa constitution est douteuse.

Avec la crésylène-diamine, on obtient un corps cristallisé en aiguilles blanches, fusibles vers 242° en se décomposant et ne répondant à aucune formule simple.

Il est insoluble dans les acides et les alcalis et ne se dissout que dans l'acide acétique bouillant, l'acétone et le chloroforme.

O. S. P.

Sur quelques dérivés du diméthylpyrrol asymétrique; G. MAGNANINI (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2864). — Quand on saponifie par la potasse alcoolique l' $\alpha\beta'$ -diméthylpyrrol- $\alpha\beta$ -dicarbonate diéthylique, on obtient un éther acide qui possède l'une des deux formules :



L'auteur établit que la première formule convient seule.

Quand on traite cet éther acide par l'anhydride acétique, il se comporte bien différemment suivant la température. A froid, c'est l'hydrogène du groupe AzH qui est remplacé par le groupement acétyle; mais si l'on chauffe à 200° en tube scellé, il y a dégagement d'acide carbonique, et il se forme un dérivé acétylé. On l'extrait en étendant d'eau le contenu des tubes et en le faisant cristalliser d'abord dans l'eau bouillante, puis dans l'alcool étendu. Ce dérivé acétylé fond à 142-143°.

Sa saponification par ébullition avec la potasse aqueuse donne naissance au sel de potassium d'un nouvel acide qu'on met en liberté par l'acide acétique. Il fond entre 152-158° en dégageant de l'acide carbonique et formant de l'acétyldiméthylpyrrol.

Cet acide est presque insoluble dans l'eau, même bouillante, ainsi que dans l'alcool froid, mais il se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Il est peu soluble dans l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine, l'éther acétique et l'acétone.

La solution de son sel ammoniacal donne avec l'acétate de plomb un précipité soluble dans un excès; avec l'acétate de cuivre un précipité vert soluble dans un excès; avec le chlorure ferrique un précipité jaune rouge peu soluble dans un excès; avec le chlorure de cobalt un précipité rose; avec le chlorure mercurique un précipité blanc.

Enfin ce nouvel acide donne avec l'isatine et l'acide sulfurique une coloration verte.

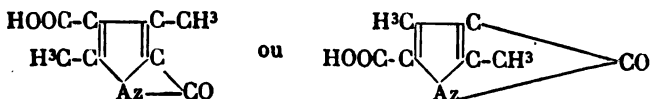
$\alpha\beta'$ -Diméthyl- α' -acétylpyrrol. — Il prend naissance par distillation du corps précédent dans une cornue. Il cristallise de sa solution dans le pétrole bouillant en petits prismes, fondant à 122-123°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans la plupart des dissolvants neutres, et plus à chaud qu'à froid. Il se sublime à 100° en petites aiguilles et distille aisément avec la vapeur d'eau.

Il se combine avec la phénylhydrazine et présente tous les caractères d'une véritable acétone. L'acide chlorhydrique concentré et chaud le transforme en diméthylpyrrol asymétrique. Les C-acétylpyrrols sont ainsi, comme les C-acétylindols, décomposés par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, ce qui fixe la constitution de ce corps et par suite celle des composés que nous venons de décrire.

L. BV.

Sur quelques dérivés du diméthylpyrrol dissymétrique (II) ; G. MAGNANINI (D. ch. G., t. 21, p. 2874).

— Quand on traite par l'anhydride acétique bouillant l' $\alpha\beta'$ -diméthylpyrroldicarbonate monoéthylique ou l'acide $\alpha\beta'$ -diméthylpyrroldicarbonique lui-même, l'un des oxhydriles acides s'unit à l'hydrogène du groupe AzH pour former de l'eau, et il prend naissance un anhydride interne, qui ne peut avoir pour formule de constitution que



En effet, le nouvel acide est encore monobasique. Knorr a transformé l' $\alpha\beta'$ -diméthylpyrroldicarbonate monoéthylique en éther monocarbonique en lui faisant perdre une molécule d'eau ; l'auteur a entrepris de rechercher si le groupe carboxyle se trouvait dans cette combinaison en α' ou en β . Or, l'acide diméthylpyrrolmonocarbonique de Knorr ne peut être transformé par l'anhydride acétique en anhydride interne correspondant au pyrocolle. On n'obtient de cette manière que le diméthylacétylpyrrol, qui fond à 122°. Il résulte des recherches de l'auteur que, pour donner un anhydride homologue du pyrocolle, un acide pyrrolcarboné doit posséder son carboxyle en position α .

Iminanhydride de l'acide méta-($\alpha\beta'$) diméthylpyrroldicarbonique.

— Tandis que l'acide pyrrol- α -carbonique se transforme d'abord en un produit intermédiaire avant de passer à l'état de pyrocolle au contact de l'anhydride acétique bouillant, l'acide métadiméthylpyrroldicarbonique ou son éther monoéthylique se transforme aussitôt en dérivés du pyrocolle. L'acide diméthylpyrocollecarbonique que l'on obtient ainsi est remarquable par son insolubilité; chauffé au-dessus de 300° , il se transforme en un corps fondant à $272^{\circ},5$ et qui semble être le diméthylpyrocolle.

L'éther éthylique de l'acide diméthylpyrocollecarbonique fond vers 270° .

$\alpha\beta'$ -Diméthylpyrocolle. — Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et la ligroïne, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il est très soluble dans l'acide acétique et le chloroforme.

L. BV.

Sur quelques dérivés de l'Az-méthylpyrrol; G. DE VARDA (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2871). — Si l'on fait digérer le tétrabromopyrrol avec de la potasse caustique et de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique, on le transforme en Az-méthyltétrabromopyrrol. Cette combinaison cristallise de sa solution dans le pétrole bouillant en longues aiguilles incolores, qui fondent à $154-155^{\circ}$ en un liquide bleu foncé.

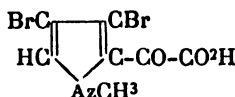
Ce corps, traité par trois parties d'acide nitrique fumant refroidi à 0° et ajouté par petites portions, se dissout, et si l'on verse la solution dans l'eau, il se précipite une substance qui, après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, se présente sous forme de prismes jaunes, fusibles à 121° . Cette substance est la dibromomaléiqueméthylimide $C^4Br^2O^2AzCH^3$.

Acide Az-méthylpyrrylglyoxylique. — On dissout 5 grammes d'Az-méthylacétylpyrrol dans 500 grammes d'une lessive de potasse faible et, à l'ébullition, on y ajoute $158^{\circ},5$ de permanganate de potassium dissous dans 500 grammes d'eau. On filtre et on distille dans un courant de vapeur d'eau pour se débarrasser du méthylacétylpyrrol inaltéré. On acidifie ensuite la solution et on agite avec de l'éther. On obtient ainsi une masse cristalline jaunâtre, qu'on fait cristalliser dans la benzine bouillante et qui fond à $141-142^{\circ},5$.

Cet acide est beaucoup plus stable que l'acide pyrrylglyoxylique; quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se décompose en donnant du méthylpyrrol.

La bromuration le transforme en acide dibromo-Az-méthylglyoxylique qui fond à 160° . Cet acide, oxydé par l'acide nitrique, est

transformé en *dibromomaléiqueméthylimide* qui fond à 121°; ce qui montre que la formule de l'acide dibromométhylpyrrolyglyoxylique est la suivante



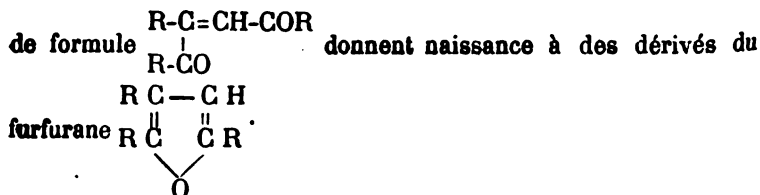
et par suite que l'Az-méthylacétylpyrrol de Ciamician et Dennstedt est substitué dans la position α . L. BV.

Sur quelques dérivés de la pyrrolène-phthalide; F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2869). — L'auteur a préparé des dérivés de substitution de la pyrrolène-phthalide et a étudié dans quel groupe se produisait la substitution. Elle se fait dans le groupe pyrrolique, car le dédoublement de ces composés substitués a toujours donné de l'acide phthalique ordinaire, qu'on a pu caractériser par la production de fluorescéine.

Dibromopyrrolène-phthalide. — Ce composé s'obtient en faisant réagir à chaud 8 grammes de brome sur 2 grammes de pyrrolène-phthalide, dissoute dans 15 grammes d'acide acétique cristallisable. Par refroidissement se séparent des cristaux qui, après avoir été recristallisés dans l'alcool, fondent à 199°.

Mononitropyrrolène-phthalide. — On l'obtient en dissolvant la pyrrolène-phthalide dans l'acide nitrique concentré. Quand on verse la solution dans l'eau, il se produit un précipité floconneux jaune, qu'on fait bouillir en solution alcoolique avec le noir animal et qui cristallise de cette solution alcoolique. L. BV.

Formation de dérivés du furfurane; F. R. JAPP et F. KLINGEMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2932). — Sous l'action des réducteurs, les γ -diacétones hydroxylées de formule $\text{R-CO-CH}^2\text{-CO-R}$, de même que les γ -diacétones non saturées



Ainsi l'acétone-phénanthrènequinone $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-COH-CH}^2\text{-CO-CH}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO} \end{array}$

fournit le diphénylène-méthylfurfurane lorsqu'on la traite par le zinc et l'acide acétique, ou mieux par l'acide iodhydrique. Ce dérivé fond à 123-124° et ne se combine pas à la phénylhydrazine.

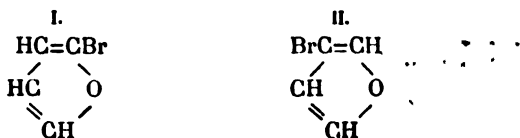
De même l'anhydro-acétophénonebenzile

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{-C=CH-CO-C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CO} \end{array}$$

donne le triphénylfurfurane, fusible à 92-93°. En traitant le même corps par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, on a le triphénylchlorofurfurane qui fond à 115°. Ce corps est difficilement transformé par l'amalgame de sodium dans le dérivé précédent.

O. S. P.

Sur le β -monobromofurfurane; F. CANZONERI et V. OLIVERI (*Gazz. chim. ital.*, t. 17, p. 42). — La théorie permet de prévoir l'existence de deux dérivés monobromés du furfurane, ayant les formules suivantes :



Le (I) s'obtient par distillation avec la chaux de l'acide δ -monobromopyromucique, fusible à 183-184°; le second isomère (β) s'obtient en partant d'acide monobromopyromucique fusible à 128-129°. Par l'action du brome sur l'acide pyromucique, on obtient le dérivé β - δ -dibromé, qu'on réduit par l'ammoniaque et le zinc en poudre; on obtient ainsi l'acide β -monobromé (Hill et Sanger). On transforme l'acide brut ainsi obtenu en éther éthylique, et on sépare l'éther monobromé bouillant à 235° de l'éther dibromé bouillant à 271-272° par distillation fractionnée. L'acide obtenu par saponification de l'éther est distillé avec 4 parties de chaux vive; le produit est purifié par le carbonate de sodium et desséché. On obtient alors le *monobromofurfurane*, sous la forme d'un liquide dense, insoluble dans l'eau et bouillant à 103°.

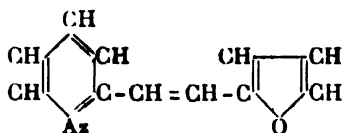
G. DE B.

Constitution d'une parvoline obtenue en partant de la paraldehyde et l'aldéhyde propionique-ammoniaque; E. DÜRKOPF et M. SCHLAUCK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2707). 2° mémoire (Voir *D. ch. G.*, t. 31, p. 832). — L'oxydation de cette parvoline a fourni aux auteurs un acide pyridinetricarbonique identique avec l'acide *carbodinicotianique*

de M. J. Weber. Il fond à 315°. Tous les acides pyridinetricarbo-
boniques, quand on les chauffe au-dessus de 100°, non seulement
perdent leur eau de cristallisation, mais aussi de l'acide carbo-
nique. Pour l'acide en question, cette décomposition se produit à
150°. Il perd celui de ses carboxyles qui est dans la position α et
se transforme en acide dinicotianique. L. BV.

Sur l' α -furfuréthènepyridine; E. MERCK (*D. ch. G.*,
t. 21, p. 2709). — On obtient cette combinaison en faisant réagir
le furfurol sur l' α -picoline. On chauffe pendant six heures, à 160-
170°, un mélange à poids égaux d' α -picoline, bouillant à 128-134°,
et de furfurol auquel on a ajouté quelques morceaux de chlorure
de zinc. Le contenu des tubes est additionné d'acide chlorhydri-
que étendu et chaud, puis distillé pour chasser l'excès de furfurol
et un hydrocarbure volatil qui s'est formé. Puis on sature par une
lessive de potasse et l'on distille dans la vapeur d'eau : il passe
d'abord l'excès de picoline, puis des gouttes huileuses qui cristal-
lisent et qui constituent la nouvelle combinaison.

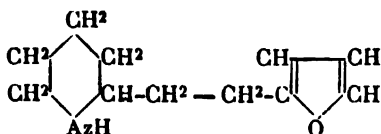
Cette base qui a pour structure moléculaire :



forme des cristaux incolores, brunissant à l'air et fondant à 51-53°.

Elle forme un chloromercurate en belles aiguilles jaunes, fusibles
à 133°, et un chloroplatinate contenant 2H²O et fondant à 155°.

α -Furfuréthènepéridine. — Quand on réduit par l'alcool et le
sodium la combinaison précédente, elle fixe 8 atomes d'hydrogène
et devient :



C'est une base liquide, bouillant à 245-247°. Elle donne des sels
haloïdes cristallisés ; le chlorhydrate fond à 145-148°, le bromhy-
drate à 133-135°, l'iodhydrate à 119-121°. L. BV.

Sur le dipéridyle et le dipicolyle; F.-B. AHRENS
(*D. ch. G.*, t. 21, p. 2929). — Liebrecht a réussi à transformer

la nicotine en dipipéridyle et a émis l'hypothèse qu'elle devait être un hexahydropipéridyle.

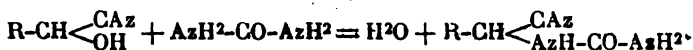
L'auteur s'est proposé de préparer des dipipéridyles isomères, entre autres celui qui correspond au dipyridyle d'Anderson, le γ -dipipéridyle. L'opération se fait par réduction au moyen du sodium et de l'alcool à chaud. On détruit, quand l'opération est terminée, l'éthylate de sodium par un grand excès d'eau, on fait bouillir pour chasser l'alcool, et après refroidissement on épuise par l'éther. La nouvelle base forme une masse amorphe fondant à 120-122°. Son chloroplatinate se décompose à 195°, le chloraurate à 160°. Le chlorure mercurique donne avec le chlorhydrate de dipipéridyle un précipité cristallin qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante.

Dipicolyle. — On applique la méthode d'Anderson à l' α -picoline bouillant de 128 à 134°. On rectifie le produit obtenu ; finalement le dipicolyle passe à 295-298°. Le liquide huileux qui a distillé se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline, qui tombe en déliquescence au contact de l'air.

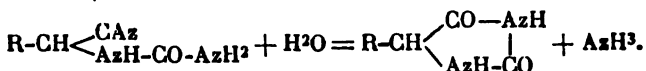
Cette base donne des sels doubles cristallisés, facilement décomposables par la chaleur.

L. BV.

Sur les hydantoïnes; A. PINNER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2320). — Quand on chauffe avec précaution un mélange d'urée et d'une cyanhydrine d'aldéhyde ou d'acétone, il se forme un produit de condensation avec élimination d'une molécule d'eau :



Si l'on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, il y a élimination d'ammoniaque et fixation d'eau :



On voit que le nouveau corps n'est autre qu'une hydantoïne substituée. On fera précéder du préfixe α le nom du radical substituant pour différencier le nouveau corps de ses isomères substitués dans les groupes AzH.

Comme exemple, l'action de l'urée sur la cyanhydrine de l'aldéhyde acétique fournira, par le traitement précité, l' α -méthylhydantoïne.

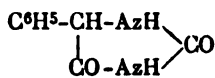
L'auteur a préparé l' α -phénylhypantoïne en collaboration avec M. Spilker. On chauffe à 100° un mélange de 60 grammes d'urée

et de 145 grammes de la cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque jusqu'à ce que la masse se prenne en cristaux.

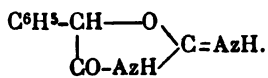
On agite alors plusieurs fois le produit de la réaction avec de l'éther pour enlever une résine, puis on le chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure avec un grand excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. De la solution primitivement limpide se dépose l'hydantoïne en longues aiguilles incolores, fusibles à 178°.

Cette α -phénylhydantoïne est différente d'une β -phénylhydantoïne qui a été préparée par M. Schnebel en partant du phénylglycocolle et de l'urée; de plus, elle présente un cas d'isomérisie extrêmement curieux. Si dans sa préparation on remplace l'acide chlorhydrique étendu par de l'acide concentré, on a, par refroidissement de la liqueur, de l'hydantoïne fondant bien à 178° comme l'autre, mais cristallisant en lamelles au lieu de cristalliser en aiguilles. Il y a lieu de penser que l'on se trouve en présence d'une isomérisie tenant à la position des atomes dans l'espace (1), d'autant plus qu'à part la différence dans la forme cristalline, les deux isomères ne diffèrent entre eux que par la solubilité de leurs sels de potassium dans l'alcool. Tandis que l' α -phénylhydantoïne qui cristallise en aiguilles donne avec l'éthylate de potassium une liqueur limpide; celle qui cristallise en lamelles fournit, dans les mêmes conditions, un sel de potassium insoluble.

De plus, l'auteur a pu établir avec certitude qu'outre les vraies hydantoïnes il existait une autre série d'isomères, auxquels il a donné le nom de *pseudohydantoïnes*. Cette isomérisie peut être expliquée par les deux formules de constitution :

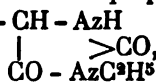


Hydantoïne vraie.



Pseudohydantoïne.

L'atome d'hydrogène du groupe AzH compris entre les deux carbonyles jouit de propriétés acides très nettes, et peut être remplacé par un atome de métal ou par des radicaux alcooliques ou acides. Si l'on prépare l'éther éthylique de l' α -phénylhydantoïne



et qu'on le saponifie par l'eau de baryte, on

(1) Nous ferons remarquer que l' α -phénylhydantoïne possède un carbone dissymétrique.

obtient du carbonate de baryte, le sel de baryum de l'acide phénylamidoacétique $C^6H^5 - CH(AzH^2) - CO^2H$ et de l'éthylamine.

Au contraire, la saponification de l'éther éthylique de l' α -pseudophénylhydantoïne fournit du carbonate de baryum, un mélange d'ammoniaque et d'éthylamine, et le sel de baryum de l'acide phénylglycolique.

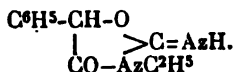
De plus, la phénylhydantoïne s'hydrate très facilement pour se transformer en acide phénylhydantoïque, transformation irréalisable avec la pseudophénylhydantoïne.

Si l'on dissout l' α -phénylhydantoïne fondant à 178° et cristallisant en lamelles dans la potasse alcoolique en quantité équivalente, il se dépose, au bout de quelque temps, des cristaux d'un sel de potassium insoluble dans l'alcool. Ce sel, décomposé par un acide, remet en liberté la phénylhydantoïne primitive.

Mais si l'on abandonne pendant plusieurs jours une molécule de phénylhydantoïne au contact de deux molécules de potasse alcoolique, il se sépare des cristaux insolubles dans l'alcool et possédant la même composition que les précédents. Ils constituent cependant un corps tout différent, car, décomposés par un acide, ils donnent naissance à des cristaux qu'on peut chauffer à 300° sans les faire fondre. Ces cristaux constituent la pseudophénylhydantoïne.

Préparation des éthers des deux phénylhydantoïnes. — On fait réagir les iodures alcooliques sur les sels de potassium des hydantoïnes. On chauffe en tube scellé pendant douze heures, à la température de 100° , un mélange d'hydantoïne, de potasse, d'alcool en excès et d'iodure de méthyle. On obtient ainsi un éther méthylé fondant à $161-162^\circ$, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool chaud et dans les alcalis étendus.

L'éther éthylique est très soluble dans l'alcool et fond à 94° . Il se dissout dans les alcalis étendus; quand on abandonne la solution à elle-même, il se précipite un corps blanc infusible : c'est l'éther éthylique de la pseudophénylhydantoïne



Décomposition des deux hydantoïnes par l'eau de baryte. — L'ébullition avec l'eau de baryte transforme la phénylhydantoïne en sel de baryum de l'acide α -phénylhydantoïque et carbonate de baryum; la pseudophénylhydantoïne en ammoniaque, éthylamine et phénylglycolate de baryum.

Décomposition des deux éthers éthyliques par l'eau de baryte.

— Le dérivé hydantoïque fournit de l'éthylamine et le sel de baryum de l'amide amidophénylacétique; le dérivé pseudohydantoïque, de l'éthylamine, de l'ammoniaque et du phénylglycolate de baryum.

L. BV.

Sur le thiazol; A. HANTZSCH et G. POPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2582). — Si l'on applique à l'amidothiazol la réaction de Griess (action de l'acide nitreux en présence d'alcool sur les amines aromatiques), on le transforme en *thiazol*.

Le thiazol a beaucoup d'analogie avec la pyridine; il en diffère par son odeur. Les auteurs annoncent la publication d'un grand mémoire sur les dérivés du thiazol dans *Liebig's Annalen der Chemie*.

L. BV.

Sur la condensation de l'aldéhyde-ammoniaque avec l'acétone; E. DÜRKOPF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2713).

— On chauffe à 200°, pendant neuf à dix heures, un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'acétone. La masse brunit mais ne charbonne pas. On distille alors dans la vapeur d'eau le produit de la réaction, acidulé par l'acide chlorhydrique. Le résidu est ensuite saturé par la potasse et distillé à nouveau. On sépare une base qu'on sèche sur la potasse caustique et qui, après fractionnement, bout à 163-164°.

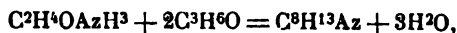
Dissoute dans l'acide chlorhydrique et additionnée de nitrite de sodium, cette base donne un dérivé nitrosé en faible quantité par rapport à la masse totale. Cette opération permet de séparer de la base pyridique un peu de base secondaire. On purifie la base pyridique en faisant cristalliser son chloromercurate. On extrait de ce dernier sel une base présentant la composition $C^8H^{11}Az$ et bouillant à 168-169°.

C'est un liquide huileux, à réaction fortement alcaline et à odeur pyridique. Elle est un peu soluble dans l'eau, mais elle est précipitée de sa solution par le plus léger échauffement; la chaleur de la main suffit. Son poids spécifique est de 0,9312.

Son chlorhydrate cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, mais assez altérables. Son chloroplatinate, peu soluble dans l'eau, commence à se charbonner à 240°. Son picrate fond à 155-156° et son chloraurate à 106°.

Quant à la base secondaire que l'on a transformée en dérivé nitrosé, on la fait passer à l'état de chlorhydrate par un courant d'acide chlorhydrique sec. La base régénérée bout à 145-146° et présente

la composition $C^8H^{17}Az$. C'est une base pipéridique. L'auteur pense que le corps $C^8H^{13}Az$ qui aurait dû se former par la réaction :



n'étant pas stable, se détruit de la manière suivante :



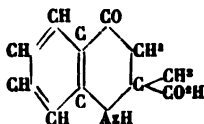
D'ailleurs l'hydrogénation du dérivé pyridique bouillant à 168-169° a justifié cette manière de voir en reproduisant un dérivé pipéridique identique.

Oxydation. — L'oxydation de la base pyridique par un excès d'une solution de permanganate à 10/0 a donné un acide ayant la composition d'un acide *méthylpyridinedicarbonique*. Les propriétés semblent se rapprocher de celles de l'acide uvitonique, ce qui tend à faire encore la nouvelle base identique avec la collidine symétrique de Hantzsch. L'identification n'est pas encore certaine à cause de quelques différences entre les constantes physiques de la nouvelle base et de ses sels et les mêmes constantes de la base de Hantzsch.

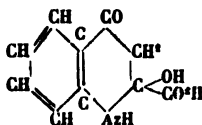
L. BV.

Sur l'acide pyranilpyroïque de Reissert; R. ANSCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3252). — L'auteur combat la constitution donnée à l'acide pyranilpyroïque par Reissert; il donne de nombreuses raisons théoriques pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

A son tour il propose pour cet acide une nouvelle formule et un nouveau nom. Il en fait l'acide *γ-kétotétrahydroquinolédine-α-carbonique*



L'oxydation par le permanganate de potassium le transforme en un nouvel acide, l'acide *γ-kéto-α-oxytétrahydroquinolédine-α-carbonique*



L. BV.

Réponse au mémoire précédent; A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3257). — L'auteur annonce qu'il recommence de nouvelles expériences pour trancher les points litigieux.

L. BV.

Action de l'ammoniaque sur une γ -diacétone non saturée; F. R. JAPP et F. KLINGEMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2936). — Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'ammoniaque à l'anhydro-acétophénonebenzile dissous dans l'alcool bouillant, il se dépose, par refroidissement, des cristaux incolores de formule $C^{12}H^{17}AzO$. Ils fondent vers 180° , puis deviennent solides et fondent ensuite à une température plus élevée.

Il y a là une modification isomérique que l'on observe aussi en les chauffant avec de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique étendu. La seconde combinaison est très peu soluble dans l'alcool, même bouillant, et cristallise facilement par refroidissement de sa solution dans l'acide acétique ou l'alcool amylique. Elle fond alors à 221° .

O. S. P.

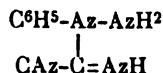
Sur les combinaisons phénacyliques; W. STAEDEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2196). — La méthylphénacylanilide, obtenue précédemment (*Bull.*, t. 33, p. 70) par l'action du bromure de phénacyle $C^6H^5COCH^2Br$ sur la méthyl- ou la diméthylaniline, se décompose spontanément au bout d'un certain temps en donnant un corps cristallisé, fusible à 101° , facilement soluble dans l'alcool ou la benzine et distillant sans décomposition.

En présence d'acide chlorhydrique, il colore en rouge brun un copeau de sapin et donne un picrate bien cristallisé.

Chauffé avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, il fournit de la dihydroquinoléine. Toutes ces réactions le caractérisent comme un méthylphénylindol; mais sa constitution n'est pas encore certainement établie.

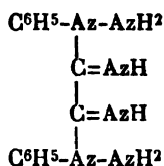
O. S. P.

Sur le bis-phénylméthyltriazol; J. A. BLADIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3063). — On prépare une dicyanophénylhydrazine en faisant passer un courant de cyanogène dans une émulsion d'eau et de phénylhydrazine. Cette combinaison donne, avec les anhydrides acides organiques, des dérivés triazoliques, et avec l'acide nitreux un produit tétrazolique. La constitution est la suivante:

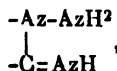


On sait que si l'on fait passer un courant de cyanogène dans

une solution alcoolique de phénylhydrazine, on prépare non pas la dicyanophénylhydrazine, mais une bicyanophénylhydrazine de constitution :



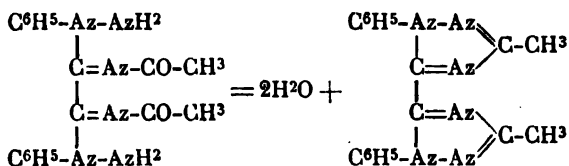
Si l'on compare ces deux formules, on voit que l'une contient deux fois le groupement



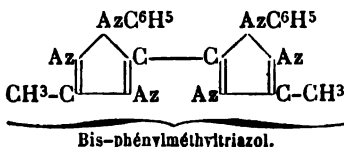
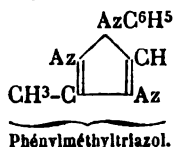
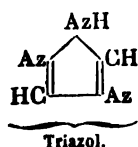
que l'autre contient une fois, et l'on sait que ce groupement donne avec les anhydrides acides des anhydrides internes appartenant à la série du triazol. On conclut de là que la première de ces dicyanophénylhydrazines, qui a été préparée par Émile Fischer, doit donner un dérivé du triazol, tandis que la seconde contient deux noyaux triazoliques.

Cette dernière se dissout facilement à chaud dans l'anhydride acétique; si l'on porte quelques instants le mélange à l'ébullition et que l'on laisse refroidir, le tout se prend en une masse cristalline qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 222-223°. Cette combinaison est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine et dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Il se forme d'abord un dérivé diacétylé qui perd deux molécules d'eau :



On voit que le nouveau corps que l'on a nommé *bis-phénylméthyltriazol* est pour le diphenyle ce que la benzine est à une chaîne fermée nouvelle déjà substituée nommée le triazol :



L. BV.

Relations entre l'hyoscyamine et l'atropine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3065).—L'auteur a montré, il y a huit ans, que l'hyoscyamine, alors peu connue, était isomère de l'atropine; qu'elle se dédoublait comme elle en acide tropique et tropine; il a réussi de plus à régénérer l'atropine avec les produits de dédoublement de l'hyoscyamine.

Quant à la nature de l'isomérisie de ces deux bases, elle n'a pas encore été discutée. L'auteur pense que c'est une isomérisie physique tout à fait analogue à celle qui existe entre l'acide racémique et l'acide tartrique gauche (l'atropine étant inactive et l'hyoscyamine déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière).

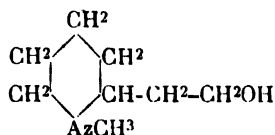
Il a entrepris de le démontrer par le dédoublement de l'atropine. Les tentatives de dédoublement par un penicilium ayant échoué, l'auteur a eu recours à la méthode des cristallisations fractionnées, qui lui a permis de dédoubler l' α -propylpipéridine inactive. L'atropine a été transformée en iodocadmate; ce sel cristallise difficilement; l'atropine qui en a été régénérée présentait un pouvoir rotatoire à gauche de 30'; mais cette rotation n'était pas plus forte que celle de l'atropine dont on était parti et qui contenait un peu d'hyoscyamine, dont il est difficile de la débarrasser complètement. Il n'y avait donc pas eu transformation. On employa alors le chloraurate; celui-ci, après un très grand nombre de cristallisations (une vingtaine), finit par se dédoubler en deux parties; presque tout fondait à 140° et consistait en chloraurate d'atropine; une petite quantité fondait à 153-157°, point de fusion du chloraurate d'hyoscyamine. Mais ce procédé, très bon pour la purification de l'atropine, ne pouvait servir pour le dédoubler, car de nouvelles cristallisations du chloraurate pur ne changent plus son point de fusion, et l'atropine qui est régénérée ne présente aucune activité optique.

L'auteur réfute en passant une opinion émise par M. Will (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1720), prétendant que l'hyoscyamine et l'atropine sont deux combinaisons desmotropes. Il répond que, pour lui, il y a tautomérie ou desmotropie quand un même corps peut se comporter chimiquement comme s'il avait deux formules de constitution différentes, ce qui n'est pas du tout le cas, puisqu'ici il y a deux corps qui doivent avoir la même formule de constitution, puisque leurs propriétés chimiques sont identiques, et que l'on n'a pu trouver de différences que dans leurs propriétés physiques.

MM. Will et Bredig, qui ont trouvé une méthode commode de transformer l'hyoscyamine en atropine (*Bull.*, t. 50, p. 683) et qui ont étudié cette réaction en détail, ont prétendu que l'atropine

possédait un faible pouvoir rotatoire à gauche. Les expériences exposées plus haut au moyen du chloraurate démentent cette allégation.

Finalement, M. Ladenburg conclut de ses recherches que l'atropine est une base inactive, résultant d'un mélange en proportions égales d'hyoscyamine droite et d'hyoscyamine gauche. Il fait remarquer que, comme l'acide tartrique, l'atropine contient deux atomes de carbone asymétrique, un dans la tropine



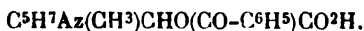
et un dans l'acide tropique $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$



Le dédoublement de l'atropine n'a pas encore été réalisé ; mais il estime qu'il est possible, et il dirige ses recherches dans cette direction.

L. BV.

Recherches sur la cocaïne ; A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3029). — *Acide cocaylbenzoylglycolique*



L'oxydation des produits de dédoublement de la cocaïne par le permanganate de potassium à chaud donne de l'acide succinique. En outre, l'auteur a déjà annoncé (*D. ch. G.*, t. 31, p. 49) qu'il se formait en même temps un acide azoté qu'il décrit aujourd'hui.

On dissout 5 grammes de benzoylécgonine à l'aide d'un peu de soude dans un litre d'eau, et l'on y ajoute goutte à goutte 230 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potassium à 3 0/0. On évite de cette manière toute élévation de température, et on abandonne le tout pendant une nuit. Le lendemain, on se débarrasse de l'excès de permanganate à l'aide d'un peu d'alcool, puis on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse. Enfin on acidifie avec précaution la liqueur filtrée, au moyen d'acide chlorhydrique, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à cristallisation. On épuise les cristaux par l'alcool, et l'on obtient ainsi le chlorhydrate d'un acide azoté qui, après recristallisation, est en petites lamelles contenant de l'eau de cristallisation et fondant à 217-218°. On chauffe la combinaison en solution ammoniacale pendant quelque temps au

bain-marie; elle se dédouble en chlorhydrate d'ammoniaque et acide libre. Celui-ci cristallise dans l'alcool en grands prismes, qui fondent à 230° en se décomposant.

Le chlorhydrate de l'acide fournit un chloraurate fondant à 228° en se décomposant et un chloroplatinate fondant vers 233°.

La benzoylecgonine contient un groupe benzoyl-β-oxypropionique $-\text{CH}-\text{O}(\text{COC}^6\text{H}_5)-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ et le groupe $\text{C}^5\text{H}^7\text{Az}(\text{CH}^3)$, pour lequel l'auteur propose le nom de *cocayle*. La réaction d'oxydation est alors la suivante :

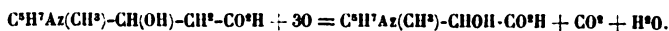


On démontre l'existence du groupe benzoyle dans la nouvelle combinaison en le chauffant en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique : il se précipite de l'acide benzoïque et l'épuisement, par l'éther, du liquide restant abandonne l'acide cocaylglycolique qui, après transformation en chloraurate dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, est en aiguilles jaunes fondant à 211°. On démontre dans cet acide la présence d'un carboxyle en l'éthérifiant. L'éther méthylique donne un chloraurate, qui fond à 181-182°; l'éther éthylique fond à 160°,5.

Acide cocaylglycolique. — On peut l'obtenir directement par oxydation de l'ecgonine par le permanganate de potassium à 30/0. On le purifie en le transformant en chloraurate, qui fond à 211°. L'hydrogène sulfuré décompose le sel soluble et permet d'obtenir des cristaux du chlorhydrate de l'acide, qui contiennent $\text{C}^5\text{H}^{13}\text{AzO}^3 \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$.

Traité lui-même par l'oxyde d'argent, ce chlorhydrate met en liberté le sel d'argent de l'acide qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, permet d'avoir l'acide lui-même. Ce dernier, après dissolution dans l'alcool méthylique, cristallise par quelques gouttes d'éther; il forme des prismes épais fondant à 233°.

L'oxydation de l'ecgonine se fait suivant l'équation :

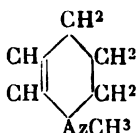


Oxydation de l'anhydro-ecgonine. — Cette dernière a été oxydée dans l'espoir d'obtenir l'acide *cocaylcarbonique*. On l'obtient non pas en partant du chlorhydrate d'ecgonine, mais directement de la cocaïne. On chauffe cette base avec de l'acide acétique cristallisable dans un tube scellé. L'opération dure quatre heures et se passe à la température de 140°. Non seulement les groupes méthyle et benzoyle sont séparés, mais encore il y a départ d'eau. Pour la séparation, on verse le tout dans l'eau, on filtre et on agite

avec de l'éther. Le liquide contient alors du chlorhydrate d'anhydro-ecgonine que l'on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

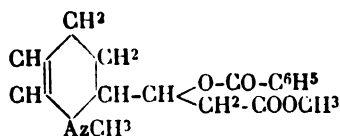
Des expériences de l'auteur et de celles de ses devanciers, il résulte que la cocaïne possède un noyau auquel il donne le nom de *cocayle* $C^5H^7Az(CH^3)$, qui se rattache à la série tétrahydropyridique ; de plus, la chaîne latérale est constituée par l'éther méthylique de l'acide benzoyl- β -oxypropionique $CH^2 \begin{matrix} O-CO-C^6H^5 \\ \diagup \\ -CH^2-CO-OCH^3 \end{matrix}$.

Quant au groupe cocayle, il est facile de se rendre compte qu'il contient le groupe CH^3 lié à l'azote. En effet, quand on traite l'anhydro-ecgonine à 150° par de l'eau sous pression, il se forme dans la liqueur de la méthylamine, qui a été isolée sous forme de chloroplatinate, et un acide qui n'a pas encore été identifié. De plus, si l'on traite le même corps par l'acide chlorhydrique concentré et saturé à 0° , l'opération se faisant en tube scellé à 230° , on trouve, outre des matières résineuses, des hydrocarbures, du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de méthyle. On a retrouvé aussi une base secondaire qui donnait un dérivé nitrosé. Enfin l'anhydro-ecgonine ne fixe pas le brome. De plus, comme elle contient un groupe $AzCH^3$, la double liaison ne peut tenir à l'azote. C'est ce qui a conduit l'auteur à mettre cette double liaison verticale et à écrire ainsi le cocayle :



Il reste maintenant à fixer quel est l'atome d'hydrogène que remplace dans le cocayle la chaîne latérale ; ce ne peut être un des groupes d'hydrogène des groupes CH , car la cocaïne possède le pouvoir rotatoire, et l'on sait, d'après l'hypothèse de Lebel et Van't Hoff, que sa molécule doit contenir un atome de carbone dissymétrique. Or, cet atome de carbone dissymétrique ne peut être réuni à un autre par une double liaison. L'hydrogène substitué par la chaîne latérale est dans un atome d'hydrogène des groupes CH^2 . Or, si c'était un des atomes d'hydrogène du groupe CH^2 qui se trouve dans la position β , l'atome de carbone correspondant ne serait pas dissymétrique ; il ne reste donc plus de possibles que les positions α et γ . Cette dernière s'élimine d'elle-même par ce fait que l'oxydation de l'ecgonine donne de l'acide succinique, ce qui ne s'expliquerait pas si la chaîne latérale était dans la posi-

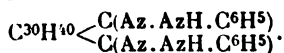
tion γ . Ces diverses considérations conduisent l'auteur à proposer pour la cocaïne la formule de constitution suivante :



L. BV.

Combinaison de la quassine avec la phénylhydrazine; V. OLIVERI (*Gazz. chim ital.*, t. 18, p. 169).—

On chauffe au bain-marie une dissolution de quassine et de phénylhydrazine dans l'alcool étendu, en présence d'acétate de sodium. Il se dépose au bout de quelque temps une poudre jaunâtre qui n'a pu être obtenue en cristaux, et qui, d'après l'analyse, est constitué par le corps



Cette substance se décompose à 250° sans fondre. Sa formation démontre la présence de deux groupes carbonyles dans la quassine.

G. DE B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur le ciment de laitier; A. PROST. — Se débarrasser des laitiers, qui imposent aux usines à fonte l'achat d'immenses terrains pour y installer leurs crassiers, est un problème du plus haut intérêt, surtout s'il se double de la transformation de ces matières encombrantes en un produit marchand avantageux; aussi ont-ils été déjà appliqués à une foule d'emplois. En particulier, leur analogie de composition avec les ciments a éveillé depuis longtemps l'idée de s'en servir pour la fabrication du Portland. Par un enrichissement en chaux, en alumine au besoin, on peut en effet préparer des mélanges analogues à ceux d'argile et de calcaire employés à la fabrication des ciments artificiels. Pour leur cuisson, M. Farinaux a proposé ingénieusement l'utilisation de la chaleur sensible et latente du laitier, en faisant les additions nécessaires, lorsqu'il est encore fluide. Un procédé encore récent repose plus simplement sur les propriétés pouzzolaniques de laitiers de composition convenable. Ceux-ci granulés, aussi finement pulvérisés que possible, après un mélange des plus intimes avec la chaux éteinte en poudre, donnent un ciment comparable aux meilleurs Portland.

La première condition, d'une absolue nécessité pour le développement des propriétés hydrauliques du laitier, est sa granulation dans l'eau au sortir du haut-fourneau. Le laitier pulvérisé après sa solidification, la poudre provenant de la désagrégation spontanée des laitiers très calcaires ne possèdent pas la moindre valeur hydraulique. Le mode de granulation a de plus une grande influence; pour augmenter l'effet de l'opération, il faut arriver à un refroidissement très brusque, saisir le laitier à haute température, c'est-à-dire au sortir d'une voie des laitiers très courte, par de l'eau en aussi grande abondance que possible. Les laitiers des marches extrachaudes donnent d'excellents produits, tandis que les laitiers granulés, lorsqu'ils sont déjà sirupeux, sont à rejeter. Quel est l'effet de la granulation? Le courant d'eau isole probablement les éléments du laitier par la suppression brusque de la mobilité de leurs molécules, dans les combinaisons définies ou plutôt dans l'état et le mode de saturation sous lesquels elle les rencontre; le refroidissement lent en laisse au contraire les conditions d'équilibre se modifier successivement avec la température. En tout cas, quel qu'en soit le mécanisme, qu'elle se réduise à une simple action physique ou à une action purement chimique, la granulation est nécessaire, pour amener la silice et l'alumine du laitier à un état qui les rende capables de se combiner avec la chaux d'addition du ciment et de la durcir en présence de l'eau, puis elle peut isoler la chaux du laitier dans une combinaison susceptible de faire prise par simple hydratation. Les laitiers basiques granulés peuvent en effet, sans addition de chaux, donner de véritables ciments.

On comprend d'après ce qui précède toute l'importance de la composition élémentaire du laitier employé, surtout de sa teneur en chaux d'un côté, en alumine et silice de l'autre. A la suite de longues recherches sur les résistances des mortiers de ciments, publiées dans la *Deutsche Töpfer und Ziegler Zeitung*, de 1887, M. Tetmajer, professeur au Polytechnicum de Zurich, établit qu'il faut à la fabrication dont nous nous occupons, avant tout des laitiers basiques, que la propriété pouzzolanique d'un laitier dépend en premier lieu du rapport de la quantité de chaux à la quantité de silice qu'il contient. Le rôle du second facteur hydraulisant, l'alumine, est loin d'être nettement éclairci. M. Tetmajer admet que, toutes choses égales d'ailleurs, la capacité de saturation du laitier vis-à-vis de la chaux croît avec le rapport de l'alumine à la silice, mais qu'en même temps la tendance du ciment au fendillement augmente, de sorte que la valeur la plus convenable, d'après lui, pour ce rapport, est de 0^m,45 à 0^m,50. Les laitiers indiqués

ci-dessous sont plus alumineux. M. Bosse arrive à une autre loi mais par des essais d'une généralisation un peu risquée.

Nous constaterons simplement, sauf le cas de laitiers très alumineux comme ceux du Cleveland, que les laitiers neutres et à plus forte raison siliceux, sont à rejeter; qu'il faut rechercher des laitiers basiques et un peu alumineux et que parmi eux les laitiers de moulage ont toujours paru préférables aux laitiers Bessemer. Voici d'ailleurs quelques renseignements sur la matière première des usines de Choindez (laitier de Choindez, d'après M. Tetmajer); Brunswick (laitier de Harzburg, d'après M. Bosse); Donjeux (Haute-Marne) (laitier de Marnaval); Saulnes (Meurthe-et-Moselle).

	Choindez.	Hartzburg.	Marnaval.	Saulnes.
SiO ²	27.33	30.72	28.35	31.50
Al ² O ³	23.81	16.40	15.15	16.62
CaO.....	45.83	48.59	47.40	46.10
FeO.....	0.63	"	1.85	0.62
MgO.....	0.92	"	2.45	"
CaO				
SiO ²	1.67	1.57	1.67	1.46
Al ² O ³				
SiO ²	0.87	0.53	0.64	0.52

Les laitiers basiques sont en général sulfureux. La granulation s'accompagne d'une décomposition, partielle au moins, des sulfures dont l'acide sulfhydrique isolé communique au sable de laitier une odeur désagréable. Le soufre peut-il intervenir pour altérer les ciments? Dans le cas du durcissement sous l'eau, son seul effet est la coloration verdâtre qui finit par pénétrer complètement le ciment et qu'il faut attribuer à l'oxydation du sulfure de fer. A l'air, cette coloration disparaît par peroxydation de ce dernier sel. Sous l'eau, à part l'effet ci-dessus, les expériences de M. Tetmajer portant sur un laitier d'Espagne très sulfureux semblent permettre de conclure à la parfaite innocuité du soufre; à l'air, certains indices peuvent faire croire qu'au moins, à haute teneur, ce corps ne serait pas sans inconvénients.

La pulvérisation du laitier est un point de la plus grande importance pour le ciment; il faut en effet l'amener à un état de finesse suffisant, pour permettre à toutes ses parties de réagir sur la chaux éteinte. Une conséquence forcée de cette pulvérisation extrême est la nécessité d'une dessiccation préalable du laitier, qui retient assez énergiquement une partie de l'eau qui a servi à le granuler. Les étuves dans lesquelles on l'en débarrasse, emploient en général le chauffage méthodique, une circulation du

laitier automatique ou mécanique en sens inverse des flammes, réalisant à la fois une meilleure utilisation de la chaleur, et un entraînement de la vapeur d'eau facilité par le brassage, par suite une production, pour le même emplacement occupé, plus considérable qu'avec les étuves ordinaires. La matière est ensuite broyée sous des meules gisantes. En raison de la dureté du laitier, de l'état de finesse auquel il faut l'amener (on le blute sur un tamis de 1500 mailles au centimètre carré), le broyage exige une force motrice considérable. Il faut compter, avec une paire de meules gisantes ordinaires, 20 chevaux, pour une production de 200 kilogrammes à l'heure.

Le laitier basique, granulé, pulvérisé est intimement mélangé par une rotation prolongée dans des broyeurs à boulets, avec une proportion de chaux grasse, qui varie de 33 à 46 0/0 de son poids pour les usines dont nous avons parlé. On substitue quelquefois de la chaux maigre à la chaux grasse, au moins pour les ciments dont on doit employer les mortiers à l'air ; ils sont alors moins sujets au fendillement. De même on a recours à des additions pouzzolaniques diverses pour en modifier les propriétés fondamentales, au même titre que dans les ciments artificiels ordinaires ; telles sont, par exemple, les additions de silice et alumine gélatineuses pour en activer la prise, celle d'un peu de carbonate de soude pour leur donner du glacé, etc. En agissant sur le dosage et la nature de la chaux, en appelant à son aide ces derniers correctifs, l'industriel arrive facilement, par une série de tâtonnements bien conduits, à déterminer les conditions exactes de fabrication des divers produits que le commerce lui demande.

La composition des ciments de laitier, comme il est facile de s'en assurer d'après les indications précédentes sur leur préparation, diffère notablement de celle des ciments Portland par une plus faible teneur en chaux et une proportion plus grande des deux facteurs hydraulisants, surtout de l'alumine. Ils se caractérisent également par un poids spécifique plus faible que celui des ciments ordinaires. Dans ces derniers, le poids spécifique ne s'abaisse au-dessous de 2.95 qu'avec des produits mal cuits ou trop argileux ; or, les ciments de laitier ne pèsent que 2.60 à 2.75. La densité mérite effectivement la plus grande considération dans les produits de fabrication identique employés jusqu'ici dans les constructions ; mais on aurait d'autant moins le droit de reprocher aux ciments de laitier leur légèreté spécifique, que, s'accompagnant d'une égale résistance par centimètre carré, elle leur constitue en réalité un grand avantage sur les Portland, en particu-

lier celui de donner des mortiers moins lourds avec le même dosage en volume ou plus gras et plus imperméables avec le même dosage en poids.

Les ciments de laitiers sont en général, c'est-à-dire sans l'intervention d'autres matières pouzzolaniques, des ciments lents : la prise commence une heure ou deux après le gâchage et se continue très régulièrement.

Le durcissement progresse de même ; on peut compter pour le mortier normal 1.3, une résistance à la traction de 20 à 30 kilogrammes par centimètres, une résistance à la compression six à dix fois plus grande, après un jour à l'air et vingt-huit jours sous l'eau. C'est largement supérieur au minimum de 10 kilogrammes à l'arrachement, admis assez généralement comme devant être dépassé par les ciments ordinaires dans les mêmes conditions.

L'emploi du ciment de laitier dans les constructions mérite cependant quelques remarques. C'est avant tout un produit hydraulique auquel l'eau est nécessaire, non seulement pour permettre l'hydratation et la cristallisation de composés tout formés comme ceux que la cuisson a préalablement produits dans les Portland, mais aussi pour dissoudre la chaux d'addition et lui permettre de réagir sur la silice et l'alumine. La conséquence est qu'au cas de l'emploi des ciments à l'air, il faut les maintenir humides, les arroser surtout dans les premiers jours, car si l'eau disparaît par évaporation, le durcissement semble à jamais compromis. Aux rayons du soleil, aux alternatives de sécheresse et d'humidité, le retrait irrégulier qui amène cette évaporation de l'eau s'accompagne d'un fendillement auquel les ciments de laitiers semblent plus sensibles que le Portland ; le sable diminuant le retrait, les mortiers y sont moins sujets que les ciments purs. Le fendillement ne se produit pas sous l'eau. Les propriétés connues de l'aluminate de chaux expliquent complètement ces phénomènes. Enfin, comme dans les ciments ordinaires, une troisième influence constatée est celle du travail auquel a été soumis le mortier. Plus la surface a été polie à la truelle ou à la planche à lisser et plus on en fait exsuder l'eau, plus on favorise le fendillement.

Par contre, le ciment de laitier a de sérieuses qualités. Ne contenant que des éléments éteints, il n'est pas sujet au boursoufflement, et se conserve sans grandes précautions sans rien perdre de ses qualités. Il n'est pas sensible à la gelée, supporte fort bien une élévation de température modérée et durcit dans l'eau bouillante. Ses mortiers offrent une plasticité beaucoup plus grande et peuvent être gâchés avec une moindre quantité d'eau ; or, on sait

que tout excès de cette dernière reste emprisonné après le durcissement et forme des solutions de continuité dans le mortier au détriment de sa résistance. Enfin, à tous ces avantages, il faut joindre le plus important ; le ciment de laitier peut être livré à un prix très modique. Il se vend seulement 24 francs la tonne en Angleterre, 30 francs à Danjeux et à Choindez, et je ne doute pas qu'une fois la fabrication sortie des essais coûteux inséparables de toute préparation nouvelle, le prix de vente ne s'abaisse sensiblement au-dessous de ces deux chiffres.

En résumé, l'emploi du ciment de laitier à l'air est discutable s'il est exposé à des alternatives de soleil et d'ombre, de sécheresse et d'humidité, si également le laitier, qui en est la base, est extraordinairement sulfureux : mais pour les constructions hydrauliques et souterraines, fondations, murs de soutènement, de quai, piles de ponts, barrages, etc., pour tous ces usages, où l'on emploie des quantités énormes de Portland, il s'est admirablement comporté dans les nombreux essais qui en ont été déjà faits en Suisse et en Allemagne principalement. Sa fabrication prend un développement rapide, et son prix moitié moindre lui permettra de se substituer au Portland sur la plus vaste échelle. La matière première est abondante ; 5 à 600000 tonnes de laitiers propres à cet usage encombrant annuellement les usines françaises. Les mieux situées d'entre elles, celles qui disposent d'une force hydraulique à bon marché principalement, y trouveront, pour les ciments ordinaires, le plus redoutable des concurrents.

Nouveau procédé de fabrication de la céruse
[D. R. P., n° 42,307, de Julius Löwe (*Dinglers polytechnisches Journal*, t. 270, p. 331)]. — Peu de produits industriels ont donné lieu, dans ces dernières années, à autant de publications et de brevets. Un grand nombre des procédés proposés ont été essayés, mais la plupart furent reconnus impraticables ou fournirent des produits qui ne pouvaient être utilisés.

La majeure partie de la céruse que l'on emploie aujourd'hui est obtenue en partant du plomb métallique, soit par le procédé hollandais (système des pots), soit par le procédé allemand (système des chambres). Les autres méthodes sont peu employées et ne fournissent que des produits de qualité inférieure. Le procédé hollandais est celui qui donne la meilleure céruse ; mais cette fabrication est longue et demande de quatre à six semaines ; elle est, de plus, incommode et coûteuse, car elle exige de fortes quantités

de fumier, des pots en terre et de l'acide acétique qui est employé en pure perte.

Dans le procédé allemand, le plomb en fine lame est suspendu dans des chambres closes ; l'acide acétique placé sur le fond est entraîné par un courant d'air, d'acide carbonique et de vapeur d'eau. L'avantage de ce procédé est d'être beaucoup plus rapide que le précédent.

Löwe emploie, non pas le plomb métallique, mais des sels de plomb solubles dans l'eau, l'acétate ou le nitrate. Les opérations qui donnent naissance à la céruse sont faites successivement, tandis que, dans les autres procédés, elles se passent simultanément, ce qui peut causer des variations dans la composition du produit obtenu.

Il prépare d'abord un carbonate de plomb contenant 83,5 d'oxyde de plomb et 16,5 d'acide carbonique, par l'action des sels de plomb ci-dessus indiqués en solution froide ou légèrement chauffée sur un mélange de carbonate et de bicarbonate de soude en proportion de 4/5 du premier pour 1/5 du second. La précipitation se fait facilement et est complète ; elle fournit un précipité de carbonate de plomb qu'on sépare et une liqueur renfermant de l'acétate ou du nitrate de soude, suivant le sel employé, et qu'on peut retirer par évaporation.

Le précipité ainsi obtenu est transformé en carbonate basique de plomb. Pour cela, le produit est agité avec une solution d'un sel de plomb basique, le sous-acétate par exemple, employé en léger excès, ce dont on s'assure facilement. Dans ces conditions, il se forme de la céruse qu'on laisse déposer. On décante alors la liqueur qui renferme de l'acétate de plomb et qui peut être transformé, par l'addition de litharge, en sous-acétate qui rentre dans le travail.

La céruse ainsi obtenue, lavée, pressée et desséchée, est d'un blanc pur ; elle couvre parfaitement, d'après le témoignage des peintres qui l'ont essayée. Elle présente, en un mot, toutes les qualités d'une bonne céruse, qu'on peut employer également dans la fabrication des papiers brillants et de certains cartons.

Sa composition chimique est tout à fait constante. Elle renferme : oxyde de plomb, 86,20 0/0 ; acide carbonique, 11,30 0/0 ; eau, 2,50 0/0, ce qui correspond à la formule $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, soit 2 molécules de carbonate de plomb et 1 molécule d'hydrate de plomb.

Le matériel nécessaire pour cette fabrication est beaucoup moins compliqué que celui exigé par les autres méthodes, dans

lesquelles il faut un outillage spécial pour préparer les lames de plomb, etc.

L'application du procédé de Löwe ne demande que des cuves en bois pour les précipitations ; l'opération est terminée en un jour. En outre, il faut remarquer que, dans cette méthode, il n'y a aucune perte d'acide acétique, ce qui est un grand avantage sur les anciens procédés

Jusqu'à présent, la fabrication de la céruse par précipitation n'était pas entrée dans la pratique, parce que le produit ainsi obtenu ne couvrait pas bien. Mais il ne faut pas croire que l'on ne puisse arriver à produire de la bonne céruse par ces procédés. Le résultat obtenu par Löwe semble démontrer le contraire.

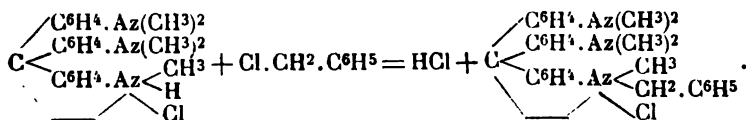
Du reste, le produit fabriqué par les anciens procédés est, en réalité, obtenu par précipitation, car, sans humidité, la céruse ne se forme pas sur les lames de plomb.

En résumé, ce qui caractérise le nouveau procédé, c'est sa grande simplicité, et il paraît appelé à se développer.

A. et P. B.

Fabrication du violet de benzyle ; OTTO MÜHL-HAUSER (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 270, p. 179).

— Le violet de benzyle du commerce est le chlorhydrate de la pentaméthylbenzylpararosaniline ; il contient, en outre, en petites quantités, les chlorhydrates de l'hexaméthylpararosaniline et de la tétraméthylbibenzylpararosaniline. Cette matière colorante se forme par l'action du chlorure de benzyle sur la pentaméthylpararosaniline (molécule à molécule). L'équation suivante rend compte de sa formation :



La réaction de la rosaniline sur le chlorure de benzyle fut signalée pour la première fois par Lauth et Grimaux. Le premier prépara peu après des violets de benzyle par l'action du chlorure de benzyle sur les violets de méthyle, et M. Ch. Bardy paraît avoir obtenu le premier ces matières colorantes industriellement dans l'usine Poirrier, à Saint-Denis.

Le procédé de fabrication suivi actuellement n'est qu'une modi-

fication de celui décrit par Würtz (1 et 2), probablement sur les indications de M. Poirrier. Il comprend :

- 1° La préparation du dérivé benzylé ;
- 2° La séparation du violet brut ;
- 3° La purification de la matière colorante.

La première opération se fait dans une chaudière émaillée chauffée au bain-marie. Le couvercle porte un trou d'homme et une gaine métallique plongeant dans la chaudière pour loger le thermomètre ; en outre, un tuyau met l'appareil en communication d'une part avec un réfrigérant à reflux, et de l'autre avec un condenseur ordinaire. On peut donc ainsi cohober ou distiller.

On introduit dans la chaudière 25 kilogrammes d'alcool à 96°, 30 kilogrammes de violet de méthyle pulvérisé, et on chauffe à l'ébullition une demi-heure en ouvrant le robinet qui communique avec le cohobateur. On fait ensuite circuler de l'eau froide dans le bain-marie, de façon à refroidir la masse vers 60°, et on ajoute 18 kilogrammes de chlorure de benzyle.

On agite pendant demi-heure, puis on introduit 24 kilogrammes de lessive de soude à 31° Baumé, et on chauffe quatre heures à 80° au réfrigérant à reflux.

La réaction terminée, on ajoute à la masse 50 litres d'eau chaude et on chasse par un courant de vapeur l'alcool et les autres produits volatils. Le contenu de l'appareil est alors coulé dans une cuve contenant de l'eau chaude, et on neutralise la liqueur bouillante avec 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 1,18 de densité. On laisse reposer et on filtre sur feutre. Le résidu restant dans la cuve est épuisé par l'eau chaude ; les liqueurs filtrées sont réunies et on précipite la matière colorante par une solution de chlorure de sodium. Après douze heures, on décante l'eau-mère et on a ainsi le violet brut, qui se présente sous forme d'une masse gommeuse.

Pour purifier ce produit, on le reprend par l'eau chaude et on filtre pour séparer les matières insolubles. La solution est traitée de nouveau par l'eau salée et le précipité séché dans une chaudière en cuivre à double fond, dans lequel on fait circuler de la vapeur à 1^{at},5, de façon à ne pas surchauffer la masse. Pendant la dessiccation, on remue constamment avec un agitateur en bois, et, au bout de six heures environ, on obtient une masse qui, à froid, est résineuse et se laisse broyer facilement. Le produit est alors

(1) *Progrès de l'industrie des matières colorantes*, 1876, p. 94.

(2) *Dictionnaire de chimie*, suppl., p. 158.

versé dans des formes en zinc, où il se refroidit, puis concassé et broyé dans des broyeurs spéciaux ; on sèche à 60° et on broie de nouveau.

Le produit se présente alors sous forme d'une poudre d'un vert mousse pâle.

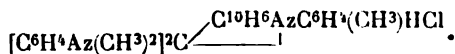
Le rendement est d'environ 27^{ts},5 pour les proportions indiquées.

A. et P. B.

Nouveau procédé pour déterminer la valeur tinctoriale du jaune de naphthol et de quelques autres matières colorantes artificielles ; GH. RANSON (*Journ. of the Chem. Ind.*, t. 7, p. 592). — On détermine généralement la valeur tinctoriale d'une matière colorante par une série d'essais de teinture. Mais, pour les jaunes en particulier, il est très difficile d'apprécier, par la différence des teintes du tissu, la richesse du produit, à 5 0/0 près par exemple. Dans ce cas, il est préférable de passer le tissu en bain de l'jaune, après l'avoir teint en bleu clair, par l'indigo ou tout autrement ; on juge mieux de la différence sur la teinte verte ainsi obtenue, bien que les résultats ne soient pas encore très satisfaisants.

Le jaune naphthol est livré au commerce sous divers noms et à différents degrés de pureté. Certaines marques sont presque pures ; d'autres contiennent plus ou moins de sulfate et de chlorure de sodium.

Le jaune naphthol donne, dans la solution de bleu-nuit (*Night blue*), un précipité insoluble. C'est sur cette propriété qu'est basé le nouveau procédé de dosage. Le bleu-nuit employé ici est le chlorhydrate de tétraméthyltolyltriamidodiphénylnaphtylcarbinol



La solution type est préparée en dissolvant 10 grammes du bleu dans 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et portant à 1 litre avec de l'eau. On prépare, d'autre part, des solutions de jaune naphthol contenant 1 gramme par litre. On opère de la manière suivante : on prend 10 centimètres cubes de la solution de bleu ; on les introduit dans un petit flacon et on verse, au moyen d'une burette, 30 centimètres cubes de la solution du jaune. On agite quelques minutes et on jette sur filtre. Si la liqueur filtrée conserve une teinte jaune appréciable, on recommence avec une quantité plus faible de la solution de jaune. Si, au contraire, la liqueur est bleue ou incolore, on ajoute plus de jaune. On continue

ces essais jusqu'à ce que la liqueur filtrée possède une très faible teinte jaune à peine perceptible. Avec un peu d'habitude, trois ou quatre expériences suffisent pour arriver à ce résultat.

La valeur des échantillons est inversement proportionnelle au nombre de centimètres cubes de liqueur jaune employés pour précipiter 10 centimètres cubes de bleu. Ainsi, étant donné deux échantillons, dont l'un exige 28 centimètres cubes et l'autre 35 centimètres cubes, leur valeur relative sera dans le rapport 35 : 28, c'est-à-dire 100 : 80.

On peut aussi déterminer la quantité de matière colorante pure que renferme l'échantillon : pour cela, il suffit de titrer préalablement la solution de bleu par le jaune naphtol S cristallisé (qui est le dinitro- α -naphtolsulfonate de potassium).

1 gramme de bleu précipite environ 0^{gr},25 du jaune naphtol S pur et sec. Le précipité est probablement le résultat de la combinaison de 2 molécules de bleu avec 1 molécule de jaune.

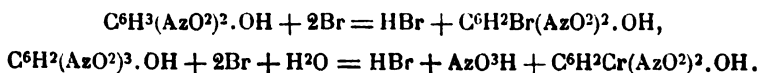
Cette méthode peut être employée pour l'essai des couleurs azoïques, mais il ne faut l'appliquer qu'avec discernement.

On ne peut, en effet, essayer ainsi que des matières colorantes ayant même constitution ; il serait, par exemple, tout à fait inexact de comparer par ce procédé un rouge de crocéine avec un rouge de xylidine. Il n'en est pas moins vrai que l'on peut titrer ainsi avec une grande exactitude un certain nombre de rouges.

Knecht, Klay et Appleyard ont appliqué ce procédé au dosage de l'acide picrique, dont la combinaison avec le bleu est tout à fait insoluble dans l'eau (*J. Soc. Dyers and Colourists*, t. 4, p. 83). Ils ont montré que l'acide picrique donne un précipité du même genre avec le violet cristallisé, qui est le chlorhydrate de l'hexaméthylpararosanine. Ce picrate a pour formule $C^{25}H^{31}Az^3C^6H^2(AzO^2)^3.OH$.

A. et P. B.

Essai de l'acide picrique commercial; A.-H. ALLEN (*Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, t. 7, p. 592). — Armstrong a montré que l'action du brome sur le dinitrophénol donne naissance au bromodinitrophénol ; l'acide picrique donne de même avec le brome du bromodinitrophénol. Pour l'auteur, les deux réactions ne diffèrent qu'en ce que, avec l'acide picrique, il y a en outre formation d'acide nitrique. C'est ce qu'indiquent les équations suivantes :



Il en résulte que, après la réaction, le liquide sera d'autant plus acide que la proportion d'acide picrique sera grande. Après avoir enlevé le bromodinitrophénol et l'excès de brome par agitation avec de l'éther ou tout autre dissolvant, on peut, du reste, facilement évaluer cette acidité.

La réaction entre le brome et le dinitrophénol en solution aqueuse est instantanée ; avec l'acide picrique, au contraire, elle ne se fait que très lentement ; elle est nulle au début, pendant les premières minutes ; il faut douze heures pour qu'elle soit complète.

Le mode d'essai de l'acide picrique qu'il propose est basé sur ces observations :

1 gramme de l'acide picrique à essayer est dissous dans 100 centimètres cubes d'eau chaude. On prépare une solution de brome à 1 0/0 environ. On verse, au moyen d'une burette, volumes égaux de cette solution dans deux flacons semblables, et on ajoute dans l'un d'eux la solution d'acide picrique. On verse aussitôt après dans chaque flacon une solution d'iodure de potassium en excès. L'iode mis en liberté est alors titré par la liqueur d'hyposulfite de soude à la manière ordinaire. L'iode libre est tout à fait sans action sur les solutions des nitrophénols, mono- di- et trinitrés.

Ces titrages donnent, l'un la richesse de l'eau de brome, l'autre le brome non combiné ; on en déduit le brome entré en réaction avec les nitrophénols, combinaison qui se fait dans les proportions suivantes : le mononitrophénol réagit sur 4Br en fixant 2Br ; le dinitrophénol réagit sur 2Br en fixant Br, et le trinitrophénol ne se combine pas si l'on opère rapidement ; ce n'est qu'à la longue qu'il réagit sur 2Br.

L'auteur détermine également le point de fusion et le point de solidification du produit à essayer. Il se sert pour cela de l'appareil suivant. Il place une parcelle de l'échantillon sur la surface du mercure contenu dans un creuset de porcelaine et recouvert d'un entonnoir renversé, dans le col duquel passe un thermomètre dont le réservoir plonge dans le mercure. Il prend le point de solidification, qui est ici plus facile à observer que le point de fusion, dans le tube fermé à la façon ordinaire.

A. et P. B.

Sur une nouvelle préparation industrielle et une synthèse partielle de la cocaïne ; C. LIEBERMANN et F. GIESEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3196). — L'extraction de la cocaïne de la feuille de coca est rendue difficile par la présence de plusieurs alcaloïdes voisins dont il est difficile de se débarrasser.

Les auteurs ont remarqué que le suc des alcaloïdes de la feuille de coca n'était autre que l'*isatropylcocaïne*, c'est-à-dire une *cocaïne* dans laquelle l'acide benzoïque est remplacé par l'acide isatropique. Une étude approfondie leur a montré que les autres alcaloïdes de la feuille de coca qui, dans l'extraction, se présentent à l'état amorphe, se dédoublent par ébullition avec l'acide chlorhydrique en un mélange d'acides et une base unique, qui est la même pour tous, l'*ecgonine*.

Cette remarque a permis aux auteurs de retirer toute l'*ecgonine* contenue dans le mélange des bases ; on la transforme ensuite en cocaïne. Ce procédé permet d'obtenir non seulement de la cocaïne pure, mais aussi en quantité supérieure à celle qui était contenue dans la feuille de coca.

On transforme d'abord l'*ecgonine* préparée par ce procédé en benzoyl*ecgonine*. On obtient les meilleurs rendements pour cette transformation en faisant une solution saturée d'*ecgonine* (1 mol.) dans l'eau et y ajoutant un peu plus d'une molécule d'anhydride benzoïque. On fait digérer le mélange au bain-marie pendant une heure. Le mélange cristallise par refroidissement. On agite alors avec de l'éther, qui dissout l'excès d'anhydride benzoïque et l'acide benzoïque qui a pris naissance, tandis que l'*ecgonine* et la benzoyl*ecgonine* ne sont pas dissoutes. Pour séparer ces deux bases, on arrose les cristaux d'eau et on filtre à la trompe. La benzoyl*ecgonine* reste sur l'entonnoir, tandis que l'*ecgonine*, plus soluble, entre en solution. Dans une opération bien menée, on obtient 80 0/0 du poids de l'*ecgonine* en benzoyl*ecgonine*. Par concentration de l'eau-mère, on obtient encore quelques cristaux de benzoyl*ecgonine*, et finalement une solution concentrée d'*ecgonine* qu'on peut de nouveau traiter par l'anhydride benzoïque.

Quant à la transformation de la benzoyl*ecgonine* en cocaïne, elle se fait d'une manière quantitative, en la chauffant avec de la potasse solide, dissoute dans l'alcool méthylique, et de l'iodure de méthyle.

La cocaïne ainsi préparée jouit de toutes les propriétés, tant physiques que cristallographiques, de la cocaïne ordinaire.

L. BV.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 MARS 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. FIQUET, LESIEUR, RIVIÈRE, VIAN, BOLLORÉ-SEHNÉE, PORLIER, BOURGEOIS, BOURGEOIS jeune, MALLET, TUGOT, PERRÉ, PILON, COTELLE, BRÉQUIN, DUBOSC, ROUDEL, BOGGIO, BOIDIN, FERNANDOS MATTOSO DOS SANTOS.

Sont présentés, pour devenir membres, par le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques et M. FRIEDEL :

M. C. DUBOIS, fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille ;

M. C. DEFRESNE, fabricant de produits chimiques, 4, quai du Marché-Neuf, à Paris ;

MM. DELVAL et PASCALIS, fabricants de produits chimiques, 5, rue Chapon, à Paris ;

MM. COMBIER et DESCHAUX, fabricants de produits chimiques, à Annonay (Ardèche) ;

MM. RINGAUD et MEYER, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Belles, à Paris ;

M. A. ROUHIER, fabricant de produits chimiques, 9, rue Amelot, à Paris ;

MM. BOURGETTE et FRUNEAU, fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes ;

M. AULAGNE, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne ;

M. ROUSSEAU (Paul), chimiste, 17, rue Soufflot, à Paris ;

M. BARON, fabricant de savons, 5, boulevard Romieu, à Marseille ;

MM. DUBOSC et SUBERT, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, à Paris ;

M. SCHMIDT, fabricant de vernis, à Saint-Denis (Seine) ;

M^{me} V^o C. LEROY, 70, rue Montmartre, à Paris ;

M. BERTHIOB, pharmacien, 107, rue du Faubourg-Saint-Antoine, à Paris ;

M. CLAUDON (Gustave), à Denain (Nord) ;

M. BOCQUILLON, pharmacien, 2, rue Blanche, présenté par MM. PETIT et BÉHAL ;

M. L. CLAISEN, privat docent à l'Université, 23, Luisenstrasse, à Munich, présenté par MM. A. et C. COMBES ;

M. A. ROQUES, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, présenté par le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques et M. G. POULENC.

M. A. GORGEU a observé que le permanganate d'argent se décompose spontanément au contact de l'air. Le résultat de cette décomposition est un manganife d'argent hydraté $(2\text{MnO}^2)\text{Ag}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$, renfermant de plus une certaine quantité d'oxygène (1 à 2 centièmes de son poids), qui s'y trouve dans un état particulier que M. Gorgeu n'a pas encore pu définir.

M. A. COMBES présente à la Société un mémoire de M. L. CLAISEN, ayant pour titre : « Introduction des radicaux acides dans les acétones, » et contenant le résumé de ses recherches récentes.

M. CLAISEN montre que, par l'action de l'éthylate de sodium ou du sodium métallique sur un mélange d'un éther et d'une acétone on obtient toutes les diacétones $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{R}'$. Quand l'éther employé est le formiate d'éthyle, on obtient une acétone-aldéhyde $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CHO}$.

Cette réaction s'applique particulièrement bien au camphre.

M. Claisen a également obtenu un camphre isonitrosé et la camphorquinone correspondante.

M. FRIEDEL présente à la Société un travail de M. DE SCHULTEN sur les phosphates et arsénates de lithine et de cadmium cristallisés, obtenus en fondant ces sels amorphes en présence du chlorure du même métal.

M. FRIEDEL a obtenu, dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide camphorique ordinaire, une certaine quantité de l'acide désigné sous le nom d'acide mésocamphorique. Il a reconnu que cet acide, inactif sur la lumière polarisée, se dédouble par des cristallisations répétées en acide camphorique droit et un nouvel acide camphorique gauche, fusible à 172° , ayant un pouvoir rotatoire de -46° . Inversement, il a pu reproduire l'acide mésocam-

phorique par combinaison de cet acide avec l'acide camphorique droit.

M. C. CHABRIÉ a étudié l'action du sélénium sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Il a constaté que cette action est nulle. Il a de plus vérifié que le sélénium ne réagit pas non plus sur l'aluminium phényle en solution dans le xylène. Ces deux faits sont concordants, d'après la théorie de MM. Friedel et Crafts.

L'auteur a remarqué que le sélénium se combine avec le zinc éthyle et donne un produit blanc, analogue au mercaptide de zinc; il ne se combine pas au mercure phényle en solution dans la benzine.

M. Chabrié émet l'hypothèse que la raison pour laquelle le sélénium n'agit pas comme le soufre sur la benzine est l'insolubilité du sélénium dans la benzine.

M. LESCEUR a étudié à nouveau les hydrates d'acide iodique. Il a constaté qu'une solution de ce corps dans l'acide azotique étendu le laisse déposer monohydraté, tandis que l'acide concentré l'abandonne anhydre. Les différents hydrates intermédiaires qui ont été signalés ne sont vraisemblablement que des mélanges d'acide monohydraté et d'anhydride.

M. LECHATÉLIER attire l'attention sur les courbes de solubilité du chlorure de calcium hydraté, publiées récemment par M. Roseboom. Il montre que la courbe de l'hydrate à 6 molécules d'eau au voisinage de 30° est, en réalité, formée de deux courbes distinctes appartenant vraisemblablement à deux hydrates différents.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 47. — Sur les éthers acétique et éthylique du camphonitrophénol; par M. P. CAZENEUVE.

Pour prouver la fonction phénolique du camphonitrophénol isomérique du nitrocamphre, nous nous sommes appuyé sur la formation des éthers acétique et éthylique. Nous allons décrire les conditions de préparation de ces dérivés et leurs propriétés.

1. *Acétine du camphonitrophénol.* — Pour préparer cet éther,

on verse du chlorure d'acétyle en excès sur le camphonitrophénol. La réaction a lieu immédiatement avec vivacité, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. On chasse l'excès de chlorure d'acétyle en évaporant au bain-marie à siccité; le résidu lavé à l'eau est mis à cristalliser deux fois dans l'alcool à 93°. La transformation est presque théorique; on obtient des cristaux d'une grande blancheur, durs sous le pilon, qui fondent à 115° sans décomposition et qui sont dextrogyres au sein de l'alcool.

$$[\alpha]_D = +4^{\circ},25.$$

L'analyse élémentaire a donné :

Substance employée.....	0,3101
CO ²	0,688
H ² O.....	0,2007
Substance employée.....	0,5914
Az.....	0,0343947

soit en centièmes :

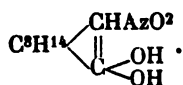
	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O(AzO ²)(C ² H ³ O).
	I.	II.	
C.....	60.50	"	60.25
H.....	7.19	"	7.11
Az.....	"	5.81	5.85

Cet acétylcamphonitrophénol a pour formule rationnelle :



Il n'est pas volatil sans décomposition; il bout vers 150°, en dégageant de l'acide acétique et en se colorant peu à peu. Ce corps est un véritable éther. Il se saponifie sous l'influence de la potasse alcoolique.

Après quelques minutes d'ébullition, si l'on sature par un petit excès d'acide chlorhydrique, on obtient, avec le perchlorure de fer, la coloration rouge violet vin nouveau, indiquant la formation du composé :



La potasse a fait de l'acétate de potasse et ensuite a hydraté le camphonitrophénol suivant le mode décrit dans une note précédente.

L'éther acétique est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloro-

forme et la benzine. Il est neutre au tournesol et ne réagit pas sur le perchlorure de fer.

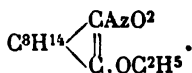
II. Éther éthylique du camphonitrophénol. — Ce dérivé se forme en chauffant, en tubes scellés, pendant trois heures, à 120°, le camphonitrophénate de soude sec avec un excès d'iodure d'éthyle.

On jette sur un filtre le liquide à peine coloré en jaune pour séparer l'iodure de sodium insoluble formé. On distille à siccité et on fait cristalliser dans la benzine. Les cristaux sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 63° bouillant, après décoloration par le noir. On obtient de larges prismes aplatis, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'éther. Ce corps, séché dans le vide sur l'acide sulfurique, fond à 54°. Il ne distille pas sans décomposition. Il est faiblement dextrogyre.

L'analyse élémentaire a donné :

Substance employée.....	0,4121
Az.....	0,025879
Soit Az 0/0.....	6.27
La formule $C^8H^{14}(AzO^2)(C^2H^5)O$ exige.....	6.22

Cet éther correspond évidemment à la formule rationnelle :



Cet éther alcoolique est formé par double décomposition suivant la méthode ordinaire. Il n'a aucune action sur le perchlorure de fer. Il se saponifie par la potasse alcoolique à 120° en tubes scellés.

Il est à présumer que tous les éthers alcooliques du camphonitrophénol pourront se préparer par la même méthode générale.

**N° 48. — Sur l'éther phosphorique du camphonitrophénol ;
par M. P. CAZENEUVE.**

En faisant bouillir pendant plusieurs heures le camphonitrophénol avec le trichlorure de phosphore et en évaporant au bain-marie à siccité, on obtient un corps qui, lavé à l'eau pour enlever toute trace d'acide, donne la composition de l'éther phosphorique neutre du camphonitrophénol.

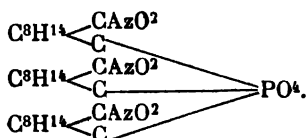
Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool, la benzine et la plupart des dissolvants. Il est amorphe et présente une teinte jaunâtre qui s'accroît par la chaleur.

Il est probable que le corps que nous décrivons est impur. Son insolubilité dans les dissolvants ne nous a pas permis de le purifier complètement.

Il donne, toutefois, à l'analyse élémentaire, des chiffres qui ne laissent aucun doute sur sa véritable nature.

	Trouvé.		Calculé pour [C ⁶ H ⁴ (AzO ²)O] ³ PO ⁴ .
	I.	II.	
Substance employée....	0,3250	0,7308	"
Az.....	0,0220	"	"
PO ⁴ H ³	"	0,0934	"
Soit Az 0/0.....	6.77	"	6.61
P 0/0.....	"	4.04	4.88

Cet éther phosphorique correspond à la formule rationnelle :



Il est infusible ; il se décompose par la chaleur et brûle avec une flamme blanche sur la lame de platine.

L'acide azotique ordinaire attaque vivement ce composé avec dégagement de vapeurs rutilantes. L'acide phosphorique mis en liberté peut être ainsi dosé.

La formation de cet éther phosphorique du camphonitrophénol nous paraît avoir une certaine importance.

Le nitrophénol ordinaire, en effet, donne un composé analogue, sous l'influence du perchlorure de phosphore, répondant à la formule :



Il ne se forme en même temps qu'une trace de benzine chloronitrée β , sur l'identité de laquelle on n'est, d'ailleurs, pas absolument fixé. Le nitrophénol paraît donc donner, avec beaucoup de peine, son éther chlorhydrique sous l'influence du perchlorure de phosphore.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore et du trichlorure nous n'avons pas réussi davantage à faire l'éther chlorhydrique du camphonitrophénol ou, du moins, n'avons-nous réussi qu'à produire une petite quantité d'une matière résinoïde impure, brûlant avec une flamme verte. Comme avec le nitrophénol, l'éther phosphorique seul paraît stable et isolable.

Ce rapprochement entre le camphonitrophénol et le nitrophénol ordinaire confirme, une fois de plus, la fonction et la formule que nous avons données pour le camphonitrophénol.

N° 49. — Sur les éthers benzoïque et phtalique du camphonitrophénol; par M. P. CAZENEUVE.

Benzoïne du camphonitrophénol $C^{10}H^{14}(AzO^2)(C^7H^5O)O$. — On obtient cet éther en chauffant au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, 5 grammes de camphonitrophénol avec 5 grammes de chlorure de benzoïle. On lave à l'eau bouillante, on fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool à 93° bouillant.

On obtient de petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine.

Ces cristaux fondent à 131° en un liquide incolore qui, par refroidissement, reste longtemps en surfusion. Au delà de 150°, le corps se volatilise partiellement sans décomposition avec une odeur aromatique agréable.

L'analyse élémentaire a donné :

Pour substance	0,4493
Az.....	0,022276
Soit 0/0.....	4.65
La formule $C^{10}H^{14}(AzO^2)(C^7H^5O)O$ exige	4.95

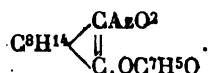
Cet éther est un corps neutre sans action sur le perchlorure de fer.

Sous l'influence de la potasse alcoolique au bain-marie, il se saponifie en donnant du benzoate de potasse et de l'hydrate de

camphonitrophénol C^7H^{14} $\begin{matrix} \swarrow CHAzO^2 \\ C \begin{matrix} \searrow OH \\ \searrow OH \end{matrix} \end{matrix}$ déjà signalé dans la saponifi-

cation de l'éther acétylique, lequel hydrate colore en rouge violet le perchlorure de fer.

Cet éther benzoïque correspond à la formule rationnelle



Phtaline neutre du camphonitrophénol $[C^{10}H^{14}(AzO^2)O]^2C^8H^4O^2$. — On prépare cet éther en chauffant au bain-marie, jusqu'à cessation de gaz chlorhydrique, 5 grammes de camphonitrophénol avec 3 grammes de chlorure de phtalylo. On lave à l'eau chaude, puis

à l'alcool froid, qui ne dissout pas l'éther formé. On dissout dans la benzine bouillante et on soumet à l'évaporation spontanée. On obtient de petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, même bouillant, insolubles dans l'éther, plus solubles dans le chloroforme et la benzine.

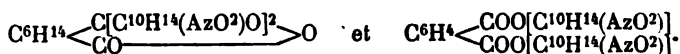
Ces cristaux fondent à 275° en se colorant et se décomposant légèrement.

Ils n'ont aucune action sur le perchlorure de fer. Chauffés avec la potasse alcoolique au bain-marie, ils se saponifient comme l'éther benzoïque.

Le dosage de l'azote a donné :

Pour substance.....	0,4011
Az.....	0,0212984
Soit 0/0.....	5.32
La formule $[C^{10}H^{14}(AzO^2)O]^2C^8H^4O^2$ exige....	5.34

Quant à la formule de constitution, on peut hésiter entre les deux formules :



Le chlorure de phtalyle, qui est dissymétrique $C^6H^4 \begin{array}{c} \swarrow \\ CCl^2 \\ \searrow \\ CO \end{array} O$, doit donner rationnellement un corps de la première formule. La saponification qui donne de l'acide phtalique autorise cependant la seconde formule.

Je n'ai pas examiné si l'acide phtalique donne le même éther que le chlorure de phtalyle. La même question se pose pour les éthers des deux chlorures de succinyle. Je crois qu'elle n'a pas encore été résolue.

N° 50. — Recherches sur les phosphates et les arsénates de cadmium; par M. A. de SCHULTEN.

I. — Phosphates de cadmium.

Orthophosphate neutre. — D'après Stromeyer (Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. III, p. 66), le précipité qu'on obtient en traitant un sel de cadmium par le phosphate disodique serait l'orthophosphate neutre de cadmium. L'analyse de ce précipité a fourni à Stromeyer $CdO = 69.28$ 0/0 et $P^2O^5 = 30.72$ 0/0. Ces nombres conduisent à la formule $5CdO.2P^2O^5$, et mes expériences, que je décrirai plus bas, montrent, en effet, que c'est bien ce sel et non pas

le phosphate neutre qui prend naissance dans la réaction que je viens d'indiquer.

En traitant un sel de cadmium par le phosphate trisodiqué on obtient un précipité volumineux et amorphe, dont la composition se rapproche de celle du phosphate neutre. Le précipité, chauffé au rouge, m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Cd}^2(\text{PO}_4)^2$.
CdO	74.53	73.00
P_2O_5	25.30	27.00
	99.83	100.00

Sel $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}^2\text{Cd}^2(\text{PO}_4)^4 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Si l'on verse une solution de phosphate disodique dans la solution chaude du chlorure ou du sulfate de cadmium, il se forme un précipité amorphe qui se transforme très vite en prismes microscopiques ayant la composition $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux renferment un peu de chlore ou d'acide sulfurique qu'on ne peut pas enlever par un lavage à l'eau. Pour obtenir des cristaux plus purs on dissout les cristaux impurs dans l'acide phosphorique étendu et on précipite la solution à chaud par la soude ou l'ammoniaque étendue, en ayant soin de ne pas ajouter un excès de ces réactifs.

L'analyse des cristaux, chauffés au rouge, a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$.
CdO	68.75	69.26
P_2O_5	31.40	30.74
	100.15	100.00

Deux déterminations d'eau m'ont donné en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
H_2O	9.45	9.20	8.87

Il convient de remarquer ici qu'on connaît des phosphates de zinc et de manganèse et des arsénates de zinc et de cadmium ayant une composition analogue à celle que possède le sel en question.

Si l'on chauffe au bain-marie une solution saturée à froid du phosphate $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide phosphorique de densité 1,1, ce phosphate se précipite de nouveau en petits cristaux à mesure que la température s'élève. Il en est de même si l'on chauffe en tube scellé à 250° une solution saturée à froid de ce phosphate dans l'acide phosphorique du poids spécifique 1,1.

Les cristaux obtenus par ces deux procédés m'ont donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.		
	Cristaux obtenus en tube scellé.	Cristaux obtenus au bain-maria.	Calculé pour $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.
CdO	63.47	62.94	63.12
P ² O ⁵	27.86	28.03 (par diff.)	28.01
H ² O	8.89	9.03	8.87
	100.22	100.00	100.00

Si on laisse séjourner les cristaux obtenus par les deux procédés que je viens de décrire dans l'eau-mère à froid, ils se redissolvent au bout de quelque temps, et si on laisse cette solution se concentrer à la température ordinaire, il se dépose des cristaux du phosphate $\text{H}^4\text{Cd}(\text{PO}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ que je décrirai plus bas.

Le phosphate $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ se présente en petits cristaux prismatiques, hexagonaux, à extinctions longitudinales. La densité des cristaux obtenus en tube scellé est 4,15, et celle des cristaux préparés au bain-marie est 4,12 à 15°. La densité des cristaux qui s'obtiennent par la précipitation d'une solution acide de phosphate de cadmium par la soude ou l'ammoniaque est 3,96-3,98 à 15°.

Les cristaux n'éprouvent aucune perte de poids à 100°. Chauffés au rouge, ils perdent leur eau; au rouge blanc, ils entrent en fusion.

Phosphate monocadmique $\text{H}^4\text{Cd}(\text{PO}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On obtient ce sel en grands cristaux par l'évaporation à la température ordinaire d'une solution saturée du phosphate $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ dans l'acide phosphorique étendu.

L'analyse de ces cristaux a donné les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{H}^4\text{Cd}(\text{PO}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
CdO	37.42	37.39	37.43
P ² O ⁵	41.19	41.32	41.52
H ² O	21.08	21.22	21.05
	99.69	99.93	100.00

La détermination de l'eau a été effectuée par le chauffage de la matière avec un excès d'oxyde de magnésium récemment calciné pour éviter toute perte d'acide phosphorique.

Le sel en question se présente en grands prismes clinorhombiques offrant les faces *p*, *m* et *b*^{1/2}. Deux déterminations de densité à 15° m'ont donné les nombres 2,7410 et 2,7420.

Chauffés à 100°, les cristaux perdent leur eau de cristallisation (trouvé : 10,44 pour 100, calculé 10,53 pour 100). Traités par un excès d'eau, les cristaux se décomposent et donnent des flocons amorphes. La composition de ce corps floconneux se rapproche de la formule $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, ainsi que le montrent les nombres suivants fournis par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
CdO.....	61.78	63.12
P ² O ⁵	26.68 (par diff.)	28.01
H ² O.....	9.54	8.87
	100.00	100.00

Je dois remarquer ici qu'au cours de mes recherches sur les phosphates de cadmium je n'ai jamais observé la formation d'un orthophosphate dicadmique.

Apatite chlorée de cadmium. — Si l'on fond un excès de chlorure de cadmium avec le phosphate neutre de cadmium ou le phosphate $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, on observe que ce phosphate se dissout dans le chlorure fondu, et si l'on abandonne celui-ci à un refroidissement lent, il laisse déposer des cristaux d'apatite chlorée de cadmium, qu'on peut isoler par un lessivage à l'eau. Dans la préparation de cette apatite on peut substituer le phosphate neutre d'ammonium au phosphate de cadmium.

L'apatite de cadmium se prépare donc par l'emploi de la méthode générale de production des apatites, qui est due à Manross et Forchhammer et à H. Sainte-Claire Deville et Caron.

L'analyse des cristaux a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $3\text{Cd}^2(\text{PO}_4)^2 \cdot \text{CdCl}^2$.
Cl.....	4.09	4.03
CdO.....	73.23	72.69
P ² O ⁵	24.04	24.19

L'apatite chlorée de cadmium se présente en longs prismes hexagonaux, terminés par des pointements et offrant des extinctions longitudinales. Ils sont négatifs. Leur densité est 5,46 à 15°.

Apatite bromée de cadmium. — Cette apatite s'obtient si l'on substitue le bromure de cadmium au chlorure de ce métal dans les expériences qui fournissent l'apatite chlorée. Toutefois l'apatite bromée est toujours accompagnée de cristaux de pyrophosphate de cadmium, dont je n'ai pas pu la séparer. On obtient pourtant une solution de l'apatite si l'on traite le mélange de ce corps et du

pyrophosphate par l'acide nitrique très étendu et froid, qui dissout le premier sel et n'attaque le dernier que très lentement.

Un dosage de brome dans une dissolution de l'apatite bromée, préparée de cette façon, m'a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $3\text{Cd}^{2+}(\text{PO}_4)^2 \cdot \text{CdBr}_2$.
Br.....	7.99	8.65

L'aspect et les propriétés optiques de l'apatite bromée sont les mêmes que celles que j'ai signalés ci-dessus chez l'apatite chlorée.

Pyrophosphate anhydre de cadmium. — Ce sel s'obtient mélangé à l'apatite bromée dans la préparation de celle-ci et peut en être séparé par l'acide nitrique très étendu, comme je viens de l'indiquer ci-dessus. Si l'on diminue la quantité de bromure de cadmium employée dans l'expérience qui donne l'apatite bromée et le pyrophosphate, la quantité de ce dernier sel augmente.

L'analyse des cristaux de pyrophosphate m'a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Cd}^2\text{P}_2\text{O}_7$.
CdO.....	64.23	64.32

Le pyrophosphate de cadmium se présente en lamelles allongées à pointement oblique. L'angle de ce pointement est de 51° environ. Les cristaux s'éteignent sous un angle d'un ou deux degrés par rapport à la direction d'allongement. La densité est 4,965 à 15° .

II. — Arséniate de cadmium.

L'arséniate neutre de cadmium et le sel $5\text{CdO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés et décrits par M. Salkowski (*Journ. prakt. Ch.*, t. 101, p. 129). Ce dernier sel s'obtient sous la forme d'une poudre amorphe si l'on précipite un sel de cadmium par l'arséniate disodique. J'ai essayé de le faire cristalliser en chauffant au bain-marie une solution saturée à froid de ce corps dans l'acide arsénique étendu (du poids spécifique 1,3), et j'ai trouvé, en effet, que cette solution laisse déposer des cristaux à mesure que la température s'élève ; mais l'analyse de ces cristaux m'a fourni les nombres suivants, qui ne conduisent pas à la formule $5\text{CdO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mais à la formule $2\text{CdO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2\text{CdAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

	Trouvé.	Calculé.
CdO.....	47.43	47.41
As_2O_5	42.58 (par diff.)	42.59
H_2O	9.99	10.00
	100.00	100.00

La solution de l'arséniate de cadmium dans l'acide arsénique étendu et la solution du phosphate de cadmium dans l'acide phosphorique étendu, se comportent donc d'une manière différente si on les chauffe au bain-marie : la première laisse déposer des cristaux du sel $\text{HCdAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, tandis que la seconde donne des cristaux du sel $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le sel $\text{HCdAsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ a déjà été obtenu par M. Demel (*Bull.*, t. 33, p. 475) et par M. Coloriano (*Comptes rendus*, t. 103, p. 273-275). J'ai trouvé que la densité de ce corps est égale à 4,164 à 15°.

Arséniate monocadmique $\text{H}^4\text{Cd}(\text{AsO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — L'évaporation à la température ordinaire d'une solution saturée du sel $5\text{CdO} \cdot 2\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide arsénique étendu (du poids spécifique 1,9), fournit de beaux cristaux de ce sel.

L'analyse des cristaux m'a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{H}^4\text{Cd}(\text{AsO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
CdO.....	29.66	29.77
As ² O ⁵	52.97	53.49
H ² O.....	16.92	16.74
	99.55	100.00

L'eau a été déterminée, comme chez le phosphate correspondant, par la calcination de la matière avec un excès d'oxyde de magnésium.

L'arséniate monocadmique est en grands cristaux clinorhombiques isomorphes, avec le phosphate correspondant. Leur densité est 3,241 à 15°. Chauffés à la température de 70 à 80°, ils perdent toute leur eau de cristallisation et une partie de leur eau de constitution. Traités par un excès d'eau, ils se décomposent en donnant des flocons amorphes.

L'analyse de ce corps floconneux a fourni les nombres suivants qui conduisent à la formule $5\text{CdO} \cdot 2\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

	Trouvé.	Calculé.
CdO.....	53.27	53.78
As ² O ⁵	38.84 (par diff.)	38.66
H ² O.....	7.89	7.56
	100.00	100.00

Arsénio-apatite chlorée de cadmium. — Cette apatite se prépare par la fusion de l'arséniate neutre d'ammonium ou du sel $5\text{CdO} \cdot 2\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec un excès de chlorure de cadmium.

L'analyse de cette apatite a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $3\text{Cd}^*(\text{AsO}_4)^2 \cdot \text{CdCl}^2$.
Cl.....	3.33	3.51
CdO.....	63.12	63.21

L'aspect et les propriétés optiques sont les mêmes que celles que j'ai signalées chez l'apatite phosphatée correspondante. La densité est 5,865 à 15°.

Arsénio-apatite bromée de cadmium. — On obtient cette apatite en substituant le bromure de cadmium au chlorure du même métal dans l'expérience qui donne l'arsénio-apatite chlorée. Pour éviter la formation simultanée de pyro-arséniate, on doit employer un grand excès de bromure de cadmium. L'arsénio-apatite bromée m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $3\text{Cd}^*(\text{AsO}_4)^2 \cdot \text{CdBr}^2$.
Br.....	7.20	7.57
CdO.....	60.16	60.55

L'apatite en question offre les mêmes propriétés cristallographiques et optiques que celles que j'ai signalées chez les apatites de cadmium précédemment décrites. Elle se distingue des autres apatites de cadmium par une belle couleur jaune. La densité est 6,017 à 15°.

Pyro-arséniate anhydre de cadmium. — Ce sel accompagne l'arsénio-apatite bromée si, dans la préparation de celle-ci, on n'emploie pas un excès suffisant de bromure de cadmium. Pour préparer ce pyro-arséniate, je fonds 22 parties de bromure de cadmium et 5 parties de bromure de potassium, et j'ajoute à la masse fondue 9 parties d'arséniate neutre d'ammonium. Après lessivage du culot, on recueille des cristaux incolores de pyro-arséniate, mélangés d'un peu de cristaux jaunes d'arsénio-apatite bromée. Le pyro-arséniate peut être séparé de l'apatite par l'acide nitrique étendu, qui ne l'attaque que très lentement, tandis que l'apatite s'y dissout assez facilement. L'analyse des cristaux de pyro-arséniate m'a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Cd}^*\text{As}_2\text{O}_7$.
CdO.....	55.47	52.67

Le pyro-arséniate de cadmium se présente en cristaux ayant les mêmes propriétés cristallographiques et optiques que celles que j'ai signalées chez le pyro-phosphate correspondant. La densité est 5,474 à 15°.

En terminant cette note, je ferai remarquer que je n'ai réussi à obtenir ni des apatites iodées de cadmium, ni des wagnérites de ce métal. Je publierai prochainement le résultat des recherches que je poursuis sur la production d'apatites de zinc.

N° 51. — Sur la production du phosphate neutre de lithium cristallisé et de l'arséniate correspondant ; par M. A. de SCHULTEN.

Si l'on fond du chlorure de lithium avec le phosphate trilithique, qu'on prépare en précipitant une solution d'acétate de lithium par l'acide phosphorique, on observe que le phosphate se dissout facilement dans le chlorure fondu. La solubilité du phosphate de lithium dans le chlorure fondu augmente considérablement avec la température de celui-ci. Après refroidissement lent de la masse fondue et lessivage à l'eau du culot, on recueille des cristaux de phosphate neutre de lithium.

L'analyse de ces cristaux m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Li^2PO^4 .
P^2O^5	61.42	61.21
Li^2O	38.58 par (diff.)	38.79
	100.00	100.00

L'acide phosphorique a été séparé du lithium par le molybdate d'ammonium.

Les cristaux ne renferment pas de chlore. Même en fondant le phosphate de lithium avec un très grand excès de chlorure de lithium à basse température, on n'observe pas la formation d'un chlorophosphate.

Le phosphate trilithique anhydre se présente en cristaux tabulaires rhomboïdaux, dont les angles sont de 77° et de 108° environ. Le plus souvent, ces angles portent des troncatures qui donnent aux cristaux l'aspect de tables hexagonales ou octogonales un peu allongées. Les extinctions en lumière polarisée parallèle sont longitudinales.

Les cristaux se dissolvent facilement dans les acides étendus, même dans l'acide acétique. Ils peuvent être chauffés au rouge blanc sans fondre. Leur densité est 2,41 à 15° .

Si l'on substitue l'arséniate trilithique au phosphate dans les expériences que je viens de décrire, on obtient des cristaux d'arséniate trilithique anhydre.

L'analyse de ces cristaux a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Li^3AsO^4 .
As_2O_5	70.84	71.86
Li_2O	28.25	28.14
	99.09	100.00

L'arséniate trilitique anhydre se présente en petits cristaux semblables à ceux du phosphate correspondant. Ils s'éteignent longitudinalement. Les cristaux sont infusibles au rouge blanc. Leur densité est 3,07 à 15°.

N° 52. — Sur une différence de réaction, en chimie organique, entre les acides sulfurique et sélénique; par M. ISTRATI, professeur à la Faculté des sciences de Bucarest.

L'acide sulfurique concentré réagit facilement sur la benzine et ses homologues, de même que sur ses dérivés halogènes.

On peut souvent obtenir, de cette manière, les trois corps suivants :

Un dérivé sulfonique ;

Une sulfobenzide ;

Une francéine.

Le dérivé sulfonique, et surtout la francéine, s'obtiennent presque toujours. On peut même, quant à ces deux corps, étendre cette réaction de l'acide sulfurique à presque tous les autres noyaux aromatiques.

Pensant que dans la production des francéines il se produit une action oxydante de l'acide sulfurique sur les noyaux aromatiques, j'ai essayé de voir si d'autres acides oxygénés ne donneraient pas lieu à la même réaction.

J'ai d'abord employé l'acide orthophosphorique concentré, et après plusieurs jours de réaction à chaud sur la benzine pentachlorée, si facilement transformable par l'acide sulfurique en francéine, je n'ai pas observé la moindre production de francéine.

Vu la grande ressemblance qui existe entre le soufre et le sélénium, j'ai cru pouvoir obtenir avec l'acide sélénique des corps analogues à ceux produits par l'acide sulfurique.

Or, j'ai fait réagir, dans les mêmes conditions que l'acide sulfurique, sur 50 centimètres cubes de benzine pure, 100 grammes d'acide sélénique d'une densité égale à 1,4. Après quatre jours de réaction (32 heures) à la température d'ébullition de la benzine, je n'ai constaté aucune production de francéine ni de sélénobenzide.

L'acide neutralisé par le carbonate de baryum a cédé à l'eau chaude une minime quantité de substance organique, cristallisable en tablettes fines et incolores. Je crois que c'est le dérivé séléinique dont M. Chabrié avait constaté la formation dans un intéressant travail, présenté à la société chimique de Paris, dans la séance du 22 juin 1888 (1).

Sachant que les francéines se produisent d'autant plus facilement que la benzine est plus chlorée, j'ai expérimenté la même réaction et dans les mêmes conditions avec la benzine pentachlorée. Or, après quatre jours d'ébullition, je n'ai également rien obtenu. Il s'est produit aussi dans ce cas une petite quantité d'un sel de baryum soluble, de nature organique. Je suppose que c'est le dérivé séléinique. Ce dérivé serait d'autant plus intéressant, que le dérivé sulfonique correspondant n'a pu être encore obtenu.

Il résulte de ces faits que l'acide séléinique (1,4), après plusieurs jours d'ébullition avec la benzine ou avec la benzine pentachlorée, donne probablement un dérivé séléinique, mais ni la séléinobenzide ni la francéine correspondante.

N° 53. — Nouvelles données relatives aux francéines ;
par M. ISTRATI.

Pour pouvoir bien comprendre quelques-uns des points essentiels qui vont suivre et que je tiens à mettre en relief, je vais exposer d'abord les faits tels qu'ils se sont succédé, et en tirer ensuite les conclusions nécessaires.

Au mois de mai de l'année dernière, continuant l'étude des francéines, j'ai voulu aussi obtenir celles que je croyais pouvoir se produire avec les dérivés bromés et iodés de la benzine, et cela parce que j'étais convaincu que ces corps devaient s'obtenir de la même manière qu'avec les dérivés chlorés.

A cet effet, j'ai pris 10 grammes de benzine tribromée (1,2,4) et je les ai traités par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique (1,84). Ce mélange a commencé aussitôt à se colorer en rouge, et après deux ébullitions, à raison de six heures par jour, il a pris une teinte rouge très foncé, et la substance solide dissoute dans l'acide sulfurique avait totalement disparu. J'ai observé en même temps la production d'acide sulfureux, d'eau et d'acide bromhydrique.

Il était facile d'observer que la réaction avec la benzine tribro-

(1) Premiers essais de synthèse de composés organiques séléinés dans la série aromatique (*Bull.*, t. 50, p. 133).

mée solide (1,2,4) se faisait à peu près cinq fois plus vite qu'avec le dérivé chloré (1,2,4). J'ai cru cependant nécessaire de faire encore une fois bouillir pendant six heures ce mélange, et après refroidissement j'ai observé la production d'un corps cristallin blanc. Assez surpris de la production de ce corps, j'ai dû chercher si par hasard ce n'était pas le même que celui qui m'avait servi de point de départ.

Je dois ajouter que dans cette réaction j'ai obtenu la francéine correspondante qui sera décrite sous peu dans une note spéciale.

Continuant l'étude de la même réaction, j'ai mis 10 grammes d'iodure de phényle en présence de 20 centimètres cubes du même acide sulfurique. Après refroidissement, ce mélange s'est coloré en vert, et le ballon mis sur le bain de sable a été maintenu à une température inférieure au point d'ébullition de l'iodure de phényle. Après une demi-heure, la couleur est devenue rouge noirâtre; il se produisait de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau, beaucoup d'acide iodhydrique, et le ballon contenait de la vapeur d'iode.

Après deux heures d'ébullition tout a été laissé en repos pendant douze heures, et voici ce qui a été observé : dans le liquide rouge foncé l'on ne pouvait distinguer l'acide sulfurique de l'iodure de phényle. On pouvait facilement observer des cristaux fins, en aiguilles à la surface, et un corps solide au fond du ballon d'où s'échappait une odeur caractéristique de benzine. Dans ces conditions, on a continué à chauffer pendant six heures. Après refroidissement, le corps solide paraît plus abondant et on observe de l'iode sublimé sur les parois intérieures du ballon. Le liquide, versé dans l'eau, laisse déposer une francéine qui sera aussi l'objet d'une note séparée.

Donc, même dans le cas présent, bien que je sois parti de l'iodure de phényle liquide, j'ai constaté facilement la production d'un corps solide, ainsi que l'odeur caractéristique de la benzine et la mise en liberté de l'iode.

On a pris ensuite 10 grammes de bromure de phényle et de p.-dibromobenzine, et on les a traités chacun séparément par 15 centimètres cubes d'acide sulfurique (1.84) et bien que les deux aient été bouillis pendant quatre jours environ de six à sept heures par jour, on n'a observé la production d'aucun corps solide, sauf qu'il y a eu également dans ce cas de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide bromhydrique et les francéines correspondantes. La francéine de la p.-dibromobenzine était colorée d'une manière beaucoup plus intense que celle du bromure de phényle, ce qui

correspond aux faits observés avec les dérivés chlorés. Le moyen de préparer le corps solide, que l'on obtient surtout lorsque l'on traite l'iodure de phényle par l'acide sulfurique, m'était alors complètement inconnu, lorsque, par un très succinct compte rendu paru à cette époque dans le *Bulletin de la société chimique* (*Bull.*, t. 40, p. 923), je fus mis à même de connaître l'important travail de M. Neumann (1).

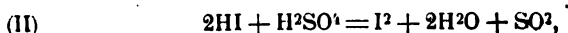
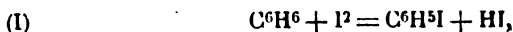
Je crois nécessaire de faire un résumé de cet important travail pour faire voir quel a été le but de mes recherches ultérieures.

M. Neumann commence par mettre en relief quelques-unes des observations faites peu de temps auparavant par M. Herzig (2). Herzig, traitant le bromure de phényle par l'acide sulfurique, observa la production de l'acide sulfureux, et un dérivé sulfonique de la dibromobenzine. Travaillant dans les mêmes conditions, mais avec de la p.-dibromobenzine, il obtint les dérivés tétra- et hexabromés.

Partant de l'ortho- et du p.-iodotoluène, M. Neumann obtint le di- et triiodotoluène, et avec l'orthoiodophénol, il obtint le di- et le triiodophénol, et voici ce qu'il dit à ce sujet à la page 82 :

« Les travaux, décrits par moi, relatifs à l'action de l'acide sulfurique sur quelques dérivés iodés de la benzine ont donné comme résultat que, dans cette action, le groupe sulfonique de l'acide sulfurique élimine les atomes d'iode, et celui-ci à l'état naissant entre dans la seconde molécule du dérivé iodé respectif. Puisque c'est sous l'influence de l'acide sulfurique que l'iode est passé d'une molécule dans une autre, j'ai nommé pour cette raison l'acide sulfurique un agent de migration de l'iode. »

Mettant l'iode avec de la benzine et de l'acide sulfurique dans des tubes fermés à 150°, ou bien les agitant sous l'influence des rayons solaires, M. Neumann observa la production d'acide sulfureux, de l'iodure de phényle et de la p.-diiodobenzine. Voici comment il explique l'action des corps mis en présence :



Ce qu'il y a de surprenant, c'est que, dans toutes ces réactions multiples, je ne vois nulle part indiquer la production de l'iode, de

(1) Die Schwefelsäure als Iodüberträger v. Georg Sigism. Neumann (*Liebigs Annalen der Chemie*, t. 244, p. 33; 1887. Dresden).

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 2, p. 192.

l'acide iodhydrique ou bromhydrique, ou bien des francéines correspondantes; nous trouvons une seule fois une indication due à Herzig (1), lequel, partant du tribromomésitylène, dit, incidemment, qu'il obtient aussi une masse amorphe brune. Je suis convaincu que cette masse est la francéine correspondante. — Il résulte donc des travaux de Herzig et de Neumann que le corps solide que l'on obtient en traitant la benzine tribromée et l'iodure de phényle n'est autre chose que la tétrabromobenzine, d'un côté, et la paradiiodobenzine, de l'autre. Pour moi, cette question une fois élucidée présente un intérêt bien plus grand.

Dans plusieurs notes, j'ai démontré qu'à partir du chlorure de phényle et jusqu'à la benzine pentachlorée le traitement par l'acide sulfurique fournit chaque fois une francéine particulière. Si, en réalité, on observe le phénomène de migration, de molécule à molécule, du brome et de l'iode sous l'influence de l'acide sulfurique, le même résultat devrait se produire avec les dérivés chlorés. Si, par conséquent, en partant d'un dérivé n fois chlorosubstitué, nous en obtenons, sous l'influence de l'acide sulfurique, un autre plus chloré ($n + n'$) Cl, nous devrions alors avoir finalement non seulement la francéine du corps n Cl, mais aussi un mélange de celle-ci avec une quantité plus ou moins grande de francéine, résultant également de l'action de l'acide sulfurique sur le corps ($n + n'$) Cl. Mais, par la même cause, il y aura une troisième francéine dérivant du corps qui a perdu le chlore pour former le corps $n + n'$ Cl et que nous pourrions désigner par ($n - n'$) Cl. Il en résulte forcément qu'à la place d'une seule francéine, nous risquons d'obtenir un mélange des trois francéines à la fois. Or, dès le début de l'étude sur les francéines, j'ai observé ce fait. Partant de la benzine tétrachlorée (1,2,4,5), bien que parfaitement rectifiée, j'ai obtenu deux francéines : l'une contenant 33.121 Cl 0/0, et l'autre 38.719 (1). Partant également de la benzine pentachlorée, j'ai caractérisé de même deux francéines a et b (2). Voici les travaux de contrôle que j'ai entrepris et qui confirment les vues énoncées plus haut, et dont j'expose seulement, pour le moment, les premiers résultats.

J'ai préparé plusieurs fois des francéines de la benzine trichlorée, et j'ai pu facilement observer que leur teneur en chlore variait beaucoup.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (t. 14, p. 1205-1206).

(2) C. ISTRATI, Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 48, p. 35; 1887).

(3) Sur les francéines (*Comptes rendus*, n° 4, 23 janvier 1888).

Voici des données qui prouvent, jusqu'à l'évidence, que la francéine obtenue dans ce cas est un mélange d'au moins deux francéines. Ce sont les analyses des francéines obtenues à trois reprises avec $C^6H^3Cl^3$ (1,2,4) et analysées aux mois de janvier (1), février (2) et octobre (3) 1888.

	a.	b.
I. Matière.....	0,5997	0,9677
AgCl.....	0,6021	1,0584
Cl 0/0.....	21.836	21.73

	a.	b.	c.	d.
II. Matière....	0,6914	0,6626	0,5728	0,4258
AgCl.....	0,7611	0,7275	0,6350	0,4695
Cl 0/0.....	27.114	27.161	27.453	27.277

	a.	b.
III. Matière.....	0,4529	0,5151
AgCl.....	0,4329	0,4912
Cl 0/0.....	23.615	23.59

Toutes ces francéines variaient, en ce qui concerne leur mode de formation, au point de vue de la température et de la durée de la réaction. J'ai cherché à voir si, en réalité, à côté de la benzine trichlorée restée intacte à la fin de la réaction, il n'y aurait pas aussi un dérivé tétrachloré, et quel pourrait être ce dérivé.

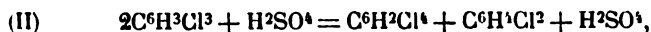
Pour cela, rectifiant la substance restée intacte, j'ai encore obtenu une petite quantité d'un corps solide fusible à $137^{\circ},8$, lequel, analysé, a fourni les données suivantes :

		Calculé.
Matière.....	0,1295	"
AgCl.....	0,3442	"
Cl 0/0.....	65.748	65.736

Par conséquent, tout comme le brome et l'iode, le chlore passe d'une molécule à une autre, sous l'influence de l'acide sulfurique, et on peut admettre que les réactions suivantes ont lieu :

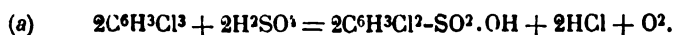


on a ainsi la francéine correspondant à la benzine trichlorée.



et on a ainsi la francéine des dérivés di- et tétrachlorés.

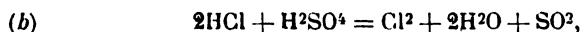
Le mécanisme de cette transmutation peut être interprété de la manière suivante :



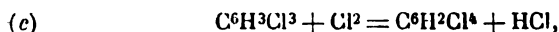
C'est ainsi que l'on peut expliquer la grande quantité d'acide chlorhydrique qui se produit pendant la réaction.

Ma conviction est que l'oxygène produit contribue à produire le groupe quinone et phénol qui caractérise les francéines.

Les dérivés sulfoniques correspondants ne doivent également se produire qu'avec le brome et l'iode, corps qui ont été isolés par les auteurs cités plus haut. Enfin



ce qui explique la grande quantité de SO_2 .



ce qui explique la formation de la benzine tétrachlorée.

Il résulte de là que, dans certaines conditions d'opérations, en partant de $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$ (1,2,4), nous aurons au moins le dérivé $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$ et trois dérivés sulfoniques :



de même que les francéines qui se rattachent à ces corps.

L'analyse, citée plus haut, montre que le dérivé tétra se produit et que le chlore quitte la molécule sous l'influence de l'acide sulfurique, mais en quantité incomparablement moindre que le brome ou l'iode. Le dérivé n° 2 sera donc naturellement en quantité plus grande et peut-être parfois même exclusive, comme je le prouverai dans une note complémentaire.

La différence de valeur moléculaire de ces francéines peut se prouver aussi de la manière suivante :

En partant de la francéine obtenue avec $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$ et dosant l'argent de son sel insoluble, j'ai trouvé :

Substance.....	1,1133
Ag.....	0,4996
Ag 0/0.....	44.875

Puis, produisant le même sel d'argent avec une francéine toujours dérivée de $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$, que j'avais obtenue dans une autre réaction effectuée probablement dans d'autres conditions, j'ai eu comme résultat d'analyse :

Substance.....	1,4963
Ag.....	0,4572
Ag 0/0.....	34.54

Donc une différence de 10 0/0.

La même chose s'observe dans l'action de l'acide sulfurique sur la benzine tétrachlorée (1,2,4,5).

J'ai déjà dit plus haut que, dans ma première note, j'avais démontré la production de deux francéines différant par leur richesse en chlore.

Par suite de leur inégale solubilité dans l'alcool, j'ai pu séparer, après de nombreux épuisements par l'alcool, le mélange en cinq portions, un des corps étant peu soluble dans ce liquide, et j'ai eu les caractères suivants :

1° Poudre rouge tout à fait semblable au kermès minéral, facilement soluble dans l'alcool, solution dichroïque, facilement hygroscopique ;

2° Poudre rouge foncée moins soluble dans l'alcool ;

3° Poudre noire un peu rougeâtre } faiblement soluble dans

4° Poudre noire très peu rougeâtre } l'alcool ;

5° Poudre absolument noire, fort peu soluble dans l'alcool, solution non dichroïque. Quant au poids, ce dernier est à peu près 8 fois plus abondant que le premier. Les n° 1 et 5 sont, avec grande probabilité, des substances pures, tandis que les n° 2, 3 et 4 paraissent être des mélanges des n° 1 et 5.

Voici leur richesse en chlore :

	II.					V.	
	I.	a.	b.	III.		a.	b.
Matière.....	0,4798	0,3341	0,5526	0,3063	Faute de substance, le dosage n'a pu être fait.	0,6462	0,6504
AgCl.....	0,7227	0,4754	0,7432	0,3751		0,7533	0,7574
Cl 0/0.....	37,261	33,212	33,370	30,294		28,838	28,807

Il en résulte donc que, dans la même réaction, nous obtenons deux francéines qui varient complètement par rapport à leur teneur en chlore.

Quelques dérivés chlorés, beaucoup plus stables, semblent mettre un obstacle à la migration du chlore.

Ainsi, MM. Georgesco et Mincou (1), partant de la $C^6H^2Cl^4$ (1,3,4,5), ont obtenu une seule francéine $C^{16}H^4Cl^3O^6$ qui renferme 26,8 0/0 de Cl, par conséquent 2 0/0 de moins que celle du n° 5.

Il résulte de là que, le plus souvent, par l'action de l'acide sulfurique sur un dérivé chloré de la benzine, on obtient deux ou même plusieurs francéines, grâce à la migration du chlore.

Par les notes qui vont suivre, j'espère pouvoir éclaircir davantage ces points essentiels.

(1) Sur une nouvelle francéine dérivée de la benzine tétrachlorée (1.2.3.5) (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 50, p. 625).

N° 54. — Sur la francéine dérivée de $C^6H^2Cl^3$ (1.2.4);
par M. ISTRATI.

Dans une note antérieure, j'espère avoir prouvé qu'en ce qui concerne la constitution de la francéine, qui s'obtient en partant de la benzine trichlorée (1, 2, 4), elle varie beaucoup, de sorte que le dosage du Cl, en terme moyen, nous a donné 23.5, 24.5, 27.5 0/0 sur trois échantillons différents.

J'ai voulu me rendre compte de certaines particularités en ce qui regarde la température et la durée de la réaction. Pour cela, j'ai pris trois ballons de même capacité avec tubes abducteurs d'égale hauteur, terminés par de petits ballons contenant un peu d'eau, et après avoir versé dans chacun d'eux 150 centimètres cubes de benzine trichlorée pure (1, 2, 4) et 450 grammes d'acide sulfurique concentré (1.84), je les ai mis dans un bain d'huile à une température variant entre 200 et 210° au maximum.

Le premier ballon a été retiré après vingt jours (à peu près 140 heures d'ébullition); l'acide était coloré en rouge brun foncé; 71 centimètres cubes de la substance primitive étaient encore intacts, et, par la distillation, on a obtenu 1 demi-gramme de benzine tétrachlorée (1, 2, 4, 5) parfaitement pure, ce qui prouve de nouveau la migration du chlore.

L'acide sulfurique, traité par l'eau, laisse déposer fort peu de francéine; on a pu en isoler 30 centigrammes absolument pure, et voici sa teneur en chlore :

Matière.....	0,2576
AgCl.....	0,2724
Cl 0/0.....	26.159

L'eau acide, après neutralisation par de la chaux pulvérisée et filtration à chaud, a été concentrée jusqu'à complète siccité, et alors, au moyen de l'alcool absolu à chaud, on a isolé le sel de calcium du dérivé sulfoné correspondant, du sulfate de calcium cristallin qui l'accompagne. Ainsi, j'ai obtenu à l'état de pureté 8^{rs},6 de substance ($C^6H^2Cl^3-SO^3$) Ca^2+2H^2O .

Le dosage du chlore a donné :

		Calculé.
Matière.....	0,4259	"
AgCl.....	0,5910	"
Cl 0/0.....	34.327	35.678

Le dosage de la chaux a donné :

		Calculé.
Matière.....	1,0030	"
CaO.....	0,0833	"
CaO 0/0.....	8.35	9.380

D'après le dosage du chlore, on peut facilement voir que le dérivé sulfonique de la benzine tétrachlorée contient aussi de petites quantités de dérivés sulfoniques de la benzine bichlorée, qui ne renferme que 28,861 0/0 Cl, produit par le fait du transport, sous l'influence de l'acide sulfurique, d'un atome de Cl, d'une molécule de benzine trichlorée dans une autre molécule, qui a donné naissance au dérivé tétra.

Craignant que la différence dans le dosage du chlore ne tint à l'eau de constitution du corps, j'ai voulu constater si le corps sur lequel j'opérais correspondait à la formule donnée par Beilstein et Kourbatoff :



Voici le résultat du dosage de l'eau à 125-130° :

		Calculé.
Matière.....	0,3095	"
H ² O.....	0,0178	"
H ² O 0/0.....	5.751	6.03

Le second ballon a été retiré après vingt autres jours, ce qui fait en tout une ébullition de quarante jours (à peu près 280 heures). L'acide sulfurique présentait la même coloration rouge brun foncé, et ce qu'il y a d'intéressant, c'est que, dans ce cas, j'ai trouvé 110 centimètres cubes de substance intacte, d'où, par distillation fractionnée, j'ai pu isoler à peu près 1 gramme et demi de la même benzine tétrachlorée.

La francéïne obtenue a été aussi, dans ce cas, en petite quantité ; on en a isolé 1 demi-gramme de complètement pure qui nous a fourni les données suivantes :

Matière.....	0,4220
AgCl.....	0,5101
Cl 0/0.....	26.186

En traitant l'eau acide par la chaux de la manière décrite plus haut, j'ai été fort surpris de voir que, par l'alcool, je ne pouvais obtenir qu'une toute petite quantité de sulfonate de calcium, suffisante à peine pour le dosage du chlore, mais insuffisante pour celui du calcium.

Matière.....	0,3157
AgCl.....	0,4012
Cl 0/0.....	31.438

(1) F. BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, Lief. 18, p. 86 ; 1886.

Nous verrons plus loin de quelle manière peut-être expliquée la disparition du dérivé sulfonique.

Le dernier ballon a été retiré du bain d'huile après soixante jours (à peu près 420 heures). L'acide sulfurique présentait une coloration beaucoup plus intense encore. Il a pu en être isolé 60 centimètres cubes de substance intacte dont, par rectification, on a pu encore isoler près de 2 grammes de dérivé tétrachloré.

On a obtenu plus d'un gramme de francéine pure, qui a donné à l'analyse le résultat suivant :

Matière.....	0,3101
AgCl.....	0,3291
Cl 0/0.....	26,269

L'eau acide a produit également dans ce cas 8^{er},85 de dérivé sulfonique, qui a fourni à l'analyse :

Matière.....	0,3838
AgCl.....	0,5230
Cl 0/0.....	33,712

Dosage de la chaux :

Matière.....	0,7225
CaO.....	0,0675
CaO 0/0.....	9,312

On peut facilement observer que la teneur en chlore, en raison de la durée de la réaction, augmente d'une façon accentuée :

La francéine de 20 jours.....	26,159
— de 40 jours.....	26,186
— de 60 jours.....	26,269

Cela s'explique par le fait que l'acide sulfurique se trouvant aussi en présence avec la benzine tétrachlorée qui prend naissance, il se produirait de petites quantités de francéine du dérivé tétrachloré (1, 2, 4, 5), qui est, comme je l'ai démontré dans une note précédente, un mélange de deux francéines, dont l'une, abondante, avec 28.8 0/0 chlore, et l'autre, en bien moins grande quantité, avec 37.2 0/0.

J'ai mis ensuite de la même benzine trichlorée dans un ballon identique, 150 centimètres cubes avec 450 grammes du même acide sulfurique. Mais le ballon a été posé sur une toile métallique et chauffé par un bec Bunsen, de sorte qu'à plusieurs reprises une partie de la benzine trichlorée, qui bout à 210°, a distillé dans le petit ballon où plongeait le tube abducteur.

On a chauffé ainsi pendant dix jours (à peu près 85 heures), et ensuite on a pu isoler 90 centimètres cubes de substance intacte, laquelle n'a laissé par rectification qu'une trace (0,2 — 0,3) de benzine tétrachlorée solide. Mais l'acide sulfurique, traité par l'eau, a donné un précipité abondant de francéine, dont j'ai pu isoler, à l'état pur, 9 grammes et demi. Voici sa teneur en chlore :

Matière.....	0,5883
AgCl.....	0,567
Cl 0/0	23.842

Les eaux acides ont donné, dans le cas présent, une quantité très petite (0,60) du dérivé sulfonique. Par suite d'un accident, le dosage du Cl a été perdu, mais le dosage du calcium nous a donné :

		Calculé pour	
		$(C^6H^4Cl^2SO^3)^2Ca + 2H^2O.$	$C^6H^4Cl^2(SO^3)^2Ca + H^2O.$
Matière.....	0,3659	"	"
CaO	0,0507	"	"
CaO 0/0.....	13.856	9.380	13.897

Donc le dérivé sulfonique de la benzine trichlorée ne s'obtient, dans ce cas, que sous la forme de dérivé disulfonique, résultant du fait que le groupe SO^3 a remplacé un Cl dans la benzine trichlorée.

On peut facilement voir, par ce qui a été dit plus haut, que la production de la francéine est en rapport direct avec la haute température à laquelle on travaille, et en rapport inverse avec la quantité du dérivé sulfonique obtenu.

J'ai fait la même observation avec la francéine de la benzine tétrachlorée (1,2,4,5). En faisant l'expérience avec deux ballons et avec les mêmes quantités de substance, j'ai obtenu dans l'un des ballons, qui avait été chauffé par un bec triple, à peu près 20 grammes de francéine, tandis que dans le ballon d'à côté, chauffé par un bec plus faible, j'ai à peine isolé 1 gramme de cette substance.

Ce qui est très curieux pourtant, c'est que, d'après le dosage du Cl fait plus haut, on peut constater une différence énorme entre la francéine obtenue à une basse température, bien que chauffée pendant soixante jours, et celle qu'on obtient après dix jours d'ébullition, mais à une température plus élevée. Le dosage du Cl rapproche cette dernière de celle obtenue au mois d'octobre dans des conditions presque identiques, et qui a donné, comme je l'ai exposé dans une note précédente, 23.645 0/0 Cl.

Il reste pourtant à expliquer la disparition du dérivé sulfonique dans la réaction qui a duré quarante jours ; c'est la question que je chercherai à élucider dans une prochaine note.

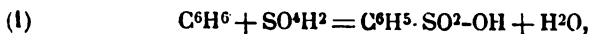
N° 55. — Transformation des dérivés sulfoniques sous l'influence de la chaleur en présence de l'acide sulfurique ; par M. ISTRATI.

Lorsqu'on traite à chaud la benzine par l'acide sulfurique, on peut facilement observer le fait suivant : si l'on prend, par exemple, 200 centimètres cubes de benzine, pure et cristallisable, et si on la traite par 300 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré à une température d'environ 80°, la benzine, après trois ou quatre jours, c'est-à-dire près de trente-cinq heures d'ébullition, disparaît complètement. L'acide prend déjà une teinte noire assez intense par la formation, en petite quantité, de francéine. Si l'on neutralise alors par la baryte ou par la chaux, on observe que la benzine a disparu complètement et qu'elle s'est transformée en acide monosulfonique. Si, au contraire, après la combinaison totale de la benzine, on continue à chauffer en élevant la température au-dessus de 100°, on observe que ce corps reproduit, par distillation, de la benzine dans une proportion de 30 à 40 centimètres cubes avec de l'eau, et qu'il se produit en même temps un grand développement de SO². Aussitôt que cette distillation de benzine s'est effectuée, la température s'élève au-dessus de 150°. Le cinquième ou le sixième jour d'ébullition, on observe que l'acide sulfurique devient tout à fait noir et qu'un corps cristallin se sublime sur le col froid du ballon, en grands cristaux luisants et incolores ; c'est la sulfobenzide. Versant alors le tout dans 2 ou 3 litres d'eau, on observe une coloration foncée du liquide — par le fait que cette francéine est très soluble dans l'eau — et la formation d'un dépôt noirâtre dû à la sulfobenzide, qui retient de la francéine, dont on la débarrasse facilement par le lavage à l'eau.

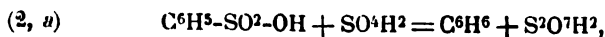
Dans ces conditions, la production de la sulfobenzide est assez abondante. Les eaux contiennent le dérivé sulfonique.

Comment expliquer ces faits ?

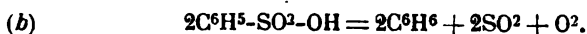
Voici les conclusions auxquelles je suis arrivé, ayant eu en vue les faits que j'exposerai bientôt :



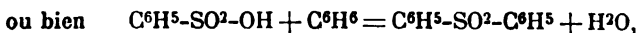
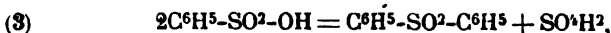
ce qui explique aussi la production de l'eau



et plus probablement

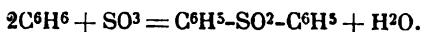


L'oxygène sert à former des francéines et explique la reproduction de la benzine et la grande quantité de SO^2 qui se dégage pendant la réaction.



car, de cette manière, Michael et Adair, en chauffant ces corps dans des tubes fermés à 150° (1), ont obtenu la sulfobenzide. A côté de ce corps se produit également la francéine de la benzine.

La sulfobenzide fut obtenue par Mitscherlich, en 1835, de la manière suivante :



Le corps fut également obtenu par la distillation du sulfonate de calcium (Freund, 1862), en oxydant le sulfure de phényle (Stenhouse, 1867), ou bien en faisant réagir à chaud sur la benzine l'acide chlorosulfurique (Knapp), ou le chlorure du sulfuryle en présence du chlorure d'aluminium (Beckurts et Otto, 1878).

J'ai cependant trouvé que cette production de la sulfobenzide, par laquelle on obtient ainsi de 5 à 6 0/0 sur la benzine employée, en la traitant par l'acide sulfurique concentré, a été décrite depuis longtemps, et c'est, à mon avis, l'un des meilleurs procédés (2).

Il reste à prouver maintenant que la benzine se reproduit du dérivé sulfonique, et si cela peut s'expliquer par les équations n° 2, on aura aussi l'explication de la production de SO^2 et de la francéine par la production de l'oxygène.

Ce fait a été démontré, il y a quelques mois, par M. Dimitrio, dans mon laboratoire. En mettant dans un ballon $(C^6H^5-SO^3)^2Ca$ avec de l'acide sulfurique, à une température de $150-200^\circ$, il a observé la production de l'eau, de SO^2 et C^6H^6 et un peu de francéine.

De cette manière, les deux formules exposées au n° 2, et surtout celle de b, peuvent être admises.

Il y a plus d'un an que j'ai dit qu'en mettant à chaud le $(C^6H^4Cl-SO^3)^2Ca$ en présence de l'acide sulfurique il se produisait

(1) F. BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, Bd D, Lief. 7, p. 505 ; 1887.

(2) GMELIN (Léopold), *Handbuch der organischen Chemie*, Zweiter Band, p. 625-641. Heidelberg, 1841.

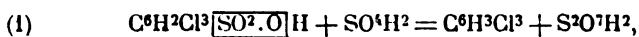
de l'eau, HCl et SO², ainsi qu'une petite quantité de francéine et du C⁶H³Cl (1). Je ne savais cependant pas alors quelle importance on devait attribuer à la production du chlorure de phényle.

J'ai mis à peu près 150 grammes de (C⁶H³Cl³SO²)Ca + 2H²O à bouillir dans un ballon avec 300 centimètres cubes d'acide sulfurique dans les conditions ordinaires. Après dix jours d'ébullition (environ 70 heures), l'acide se colorait en rouge foncé; il se produisait SO², de l'eau, de l'acide chlorhydrique et un liquide huileux distillant dans un petit ballon. Le tout a été versé dans 2-3 litres d'eau.

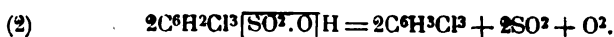
On a obtenu un précipité rougeâtre dû à la francéine, puis la formation d'un dépôt cristallin dû au sulfate de calcium. Il s'est déposé, toujours au fond du vase, une petite quantité d'un liquide huileux pareil à celui qui avait été produit par distillation; à la surface en surnageait un autre ayant l'odeur de la benzine, mais il était en très petite quantité.

Le liquide huileux, rectifié par distillation, a donné 12 centimètres cubes de C⁶H³Cl³ (1,2,4).

Donc le dérivé sulfonique avait disparu, et la benzine trichlorée avec laquelle on l'avait obtenu s'était régénérée. Comment expliquer cette régénération? De la manière suivante :

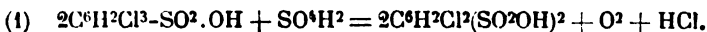


ou bien

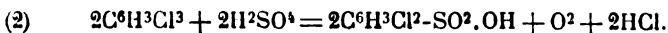


Donc les faits se passent comme avec la benzine.

Le roste du dérivé sulfonique, peut-être même la benzine trichlorée formée, a donné naissance à une francéine. La production de l'acide chlorhydrique serait expliquée de deux manières :



Cela arrive toujours à des températures élevées, car en traitant C⁶H³Cl³, comme on l'a vu dans une note précédente, pendant dix jours, à l'ébullition, j'avais obtenu C⁶H²Cl²(SO²)²Ca + H²O.



Maintenant on peut expliquer ainsi l'anomalie que j'ai observée

(1) ISTRATI, Sur les francéines (*Bull. de la Soc. des médecins et naturalistes de Jassy*, n° 10, p. 334-5, octobre 1887).

avec la benzine trichlorée en présence de l'acide sulfurique, et dont j'ai parlé dans une note antérieure (1) :

Réaction après :	Bain d'huile 200-210°.			Feu libre au-dessus de 210°. 10 jours.
	20 jours.	40 jours.	60 jours.	
Corps trouvé intact sur les 150°.....	71 ^{cc}	110 ^{cc}	60 ^{cc}	90 ^{cc}
Francéine pure.....	0 ^{gr} , 30	0 ^{gr} , 50	1 ^{gr} , 20	9 ^{gr} , 50
Dérivé sulfonique ob- tenu.....	8 ^{gr} , 6	0 ^{gr} , 40	8 ^{gr} , 85	0 ^{gr} , 6
$(C^6H^3Cl^3SO^3)^2Ca + 2H^2O.$				$C^6H^3Cl^3(SO^3)^2Ca + H^2O.$

Ainsi donc, entre vingt et quarante jours d'ébullition, le dérivé sulfonique a été détruit; il a reformé le corps, lequel a de nouveau été attaqué pour reproduire le dérivé sulfonique et la francéine.

Ceci peut s'expliquer de même par la composition du dérivé sulfonique obtenu :

		Cl %.	
		Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^3Cl^3SO^3)^2Ca.$
Dérivé sulfonique de 20 jours....		34.327	35.678
— de 40 jours....		31.438	$(C^6H^3Cl^3SO^3)^2Ca.$ 28.861
— de 60 jours....		33.713	"

On peut voir qu'après quarante jours d'ébullition le dérivé sulfonique non seulement avait presque disparu, mais que celui qu'on a isolé (0^{gr},40) était formé en grande quantité par celui qui dérive de la benzine bichlorée, produite comme je l'ai indiqué plus haut au n° 2.

J'ai dit plus haut que, partant du $(C^6H^3Cl^3-SO^3)^2Ca$, j'ai obtenu encore une petite quantité de francéine dont j'ai pu isoler, à l'état complet de pureté, 0^{gr},22. Analysée, elle m'a donné le résultat suivant :

Matière.....	0,1929
AgCl.....	0,1581
Cl 0/0.....	20.269

On peut voir par là qu'elle se rapproche de celle qu'on obtient à température élevée (23.842 Cl 0/0), et non de celle qui se produit à 200-210° et qui contient 26.2 Cl 0/0. Je crois qu'elle est absolument identique à la première; mais la petite quantité de

(1) Sur la francéine dérivée de $C^6H^3Cl^3$ (1,2,4).

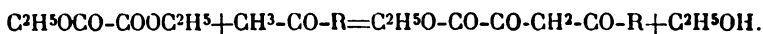
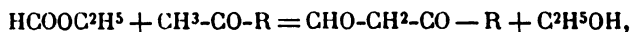
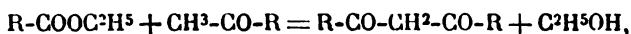
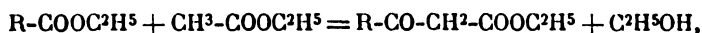
substance et peut-être les traces de SO^4Ca ont fait que le chlore a été obtenu en moindre quantité.

Les recherches continuent; mais j'ai cru qu'il était nécessaire d'établir que les dérivés sulfoniques de la benzine ou de ses produits chlorés régénèrent, dans une certaine mesure et sous l'influence de l'acide sulfurique, les corps dont ils dérivent, et qu'ils donnent en même temps des francéines.

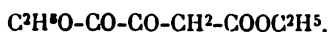
Dans une prochaine note, j'exposerai les résultats nouvellement obtenus.

N° 56. — Sur l'introduction des radicaux acides dans les molécules des acétones; par M. L. CLAISEN.

J'ai indiqué il y a quelque temps (1) que l'éthylate de sodium réagit avec une grande facilité sur un mélange de deux éthers, ou sur un mélange d'un éther et d'une acétone, et que dans cette réaction prennent naissance les éthers des acides acétoniques, les diacétones ou les acétones-aldéhydes suivant le mélange employé.



Presque en même temps Wislicenus (2) observait que l'on peut effectuer la soudure de deux éthers, par exemple l'éther acétique et l'éther oxalique, au moyen du *sodium métallique*, et que dans ce cas le mélange se transforme facilement en éther oxalacétique :



Pour éviter de nous rencontrer dans des recherches aussi voisines, il a été convenu que l'un de nous (Wislicenus) s'occuperait principalement de la condensation d'un mélange de deux éthers, et que l'autre (Claisen) ferait porter ses recherches sur la condensation des éthers et des acétones; mais que chacun de nous se servirait également de l'éthylate de sodium ou du sodium métallique pour l'exécution de ce travail.

Au cours de la première partie de mon travail, je n'ai eu que rarement besoin de remplacer l'éthylate de sodium par le sodium métallique, parce que les synthèses que j'ai faites s'accomplissent

(1) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 20, p. 651, 655, 2179, 2188, 2191, et t. 21, p. 1131, 1135, 1141, 1144, 1149.

(2) *Ibid.*, t. 19, p. 3225; *Liebig's Annalen*, t. 246, p. 306.

très facilement au moyen du premier de ces agents. Par la suite, j'ai rencontré plusieurs cas où l'emploi du sodium m'a paru préférable.

Ainsi, un mélange d'éther acétique et d'acétone, traité par l'éthylate de sodium, donne une certaine quantité d'*acétylacétone*, mais la réaction est plus facile et plus complète au moyen du sodium. De même l'action des éthers sur le camphre s'obtient facilement au moyen du sodium, et est beaucoup plus difficile et très incomplète quand on emploie l'éthylate de sodium. Je me propose dans ce mémoire de donner un résumé des résultats que j'ai obtenus dans ces derniers temps, pour m'assurer le droit de poursuivre les recherches que j'ai entreprises sur cette question.

Synthèses de l'acétylacétone et de ses homologues. — L'acétylacétone, ou diacétylméthane $\text{CH}_3 < \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ que M. Combes (1)

a obtenu le premier, au moyen d'une réaction très intéressante, par l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle, peut également s'obtenir facilement, au moyen d'un mélange d'acétone et d'éther acétique, additionné d'éthylate de sodium ou de sodium métallique (Claisen et Ehrardt) (2). Avec l'éthylate de sodium, la meilleure manière d'opérer est la suivante : l'éthylate de sodium (1 mol.) bien débarrassé d'alcool et finement pulvérisé, est mélangé à un excès (3 à 4 mol.) d'éther acétique. On chauffe le mélange au réfrigérant ascendant sur un bain-marie, jusqu'à l'ébullition, puis on fait arriver goutte à goutte la quantité théorique (1 mol.) d'acétone.

Si l'on emploie le sodium, il vaut mieux dissoudre l'acétone dans un excès d'éther acétique, et bien refroidir le mélange, auquel on ajoute le sodium (1 atome pour 1 molécule d'acétone) coupé en très petits morceaux. On laisse l'action se produire, d'abord à froid, puis à la température ordinaire, et on termine la réaction en chauffant au bain-marie. Dans les deux cas, après refroidissement, on ajoute de l'eau refroidie à 0°, et la solution alcaline, qui contient l'acétylacétone sous la forme de sel de sodium, est séparée de l'éther acétique qui surnage. On ajoute à la solution aqueuse, préalablement neutralisée par l'acide acétique, une solution concentrée d'acétate de cuivre : il se forme un beau précipité bleu-ardoise d'acétylacétonate de cuivre $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Cu}$, qu'on sépare par filtration

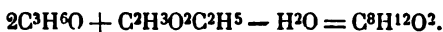
(1) *Comptes rendus*, t. 103, p. 814.

(2) J'ai déjà indiqué, l'automne passé (1888), et communiqué la synthèse de l'acétylacétone et de ses homologues, à la Société chimique de Munich ; un extrait de cette communication a été publié par la *Chemiker Zeitung*.

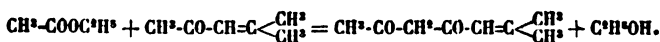
à la trompe, qu'on lave et enfin qu'on agite avec de l'acide sulfurique étendu et froid, jusqu'à dissolution complète. On épuise la solution avec de l'éther, et après distillation de ce dissolvant, on obtient de l'acétylacétone presque pure, qui passe à la rectification de 135° à 142° environ.

Le rendement, quand on emploie l'éthylate de sodium, est d'environ 30 à 40 0/0, et avec le sodium d'environ 50 0/0 du poids de l'acétone employée. Dans les deux cas la réaction est entravée par la formation de composés à point d'ébullition plus élevé, qui se laissent cependant facilement séparer de l'acétylacétone au moyen du procédé précédent.

Dans la solution aqueuse alcaline, il y a avec l'acétylacétone un autre composé qui présente les réactions des diacétones, mais qui, en solution aqueuse *étendue*, n'est pas précipité par l'acétate de cuivre, et qui se retrouve dans le liquide filtré de l'acétylacétonate de cuivre, partie en dissolution, partie sous forme d'une huile qui surnage. Par épuisement, au moyen de l'éther, on obtient un liquide qui bout presque sans décomposition de 204°-206°. Les propriétés de ce composé sont assez voisines de celles de l'acétylacétone; il se dissout dans les alcalis, et s'en sépare par l'action des acides; traité par le chlorure ferrique, il donne une coloration rouge foncé; l'acétate de cuivre le précipite de sa solution *concentrée* dans l'alcool aqueux, et le sel de cuivre que l'on obtient, d'un vert sombre, fond à 123° et répond à la formule $(C^8H^{11}O^2)^2Cu$. L'analyse du composé liquide conduit également à la formule $C^8H^{12}O^2$ (1); il constitue donc un corps qui dérive de deux molécules d'acétone et d'une d'éther acétique, d'après l'équation suivante :



Comme l'éthylate de sodium réagit facilement sur l'acétone, il est naturel d'admettre que, dans cette réaction, il se produit par soudure de 2 molécules d'acétone, de l'oxyde de *mésityle*, et que ce dernier fournit, avec l'éther acétique, de l'*acétyl-oxyde de mésityle* :

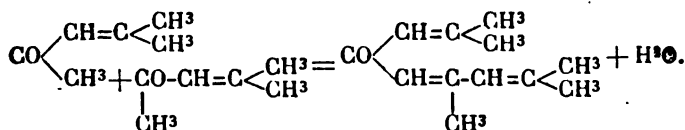


L'exactitude de cette hypothèse se démontre facilement, en faisant la synthèse de l'*oxyde de mésityle acétylé*, au moyen de de l'oxyde de *mésityle* et de l'éther acétique. L'éthylate de sodium

(1) Les chiffres d'analyse de ces composés et des suivants seront donnés dans un mémoire qui paraîtra prochainement et contiendra l'ensemble de mes recherches avec détails.

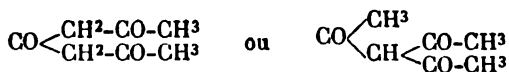
et surtout le sodium réagissent vivement sur le mélange de ces deux corps, et le produit est le sel de sodium de l'acétyl-oxyde de mésityle; on en retire facilement cette diacétone au moyen de l'acide acétique. Le composé ainsi préparé bout, comme le précédent, à 204-206°. Son sel de cuivre fond à 123°, l'identité des deux composés n'est pas douteuse.

A côté de ces deux composés, l'acétylacétone et l'acétyloxyde de mésityle, se forment, en quantité considérable, des produits de condensation de l'acétone, qu'on sépare facilement des diacétones en profitant de leur insolubilité dans les alcalis. Outre l'oxyde de mésityle, $C^6H^{10}O$ et de l'isophorone $C^9H^{14}O$, nous avons observé un troisième corps qui bout de 238 à 242°, dont la densité est 0,935; l'analyse lui donne la formule $C^{13}H^{18}O$. On peut obtenir une grande quantité de ce même corps par l'action de l'éthylate de sodium sur l'oxyde de mésityle; on peut donc le considérer comme un produit de condensation de 2 molécules d'oxyde de mésityle, et on pourrait exprimer sa constitution de la manière suivante :



Ce dernier corps est probablement identique à celui que M. Pinner (1) a décrit sous le nom de *xyliton*, et qu'il a obtenu comme produit accessoire dans la préparation de la *phorone*.

Nous n'avons jamais rencontré d'acétone diacétylée



dans les produits de l'action de l'éthylate de sodium sur l'acétone et l'éther acétique, bien que nous ayons toujours employé un grand excès d'éther acétique.

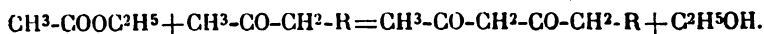
J'ai déjà indiqué autrefois (2) ce fait remarquable, que l'introduction d'un radical acide, dans un des groupes méthyle de l'acétone, fait disparaître la capacité de substitution de l'autre méthyle.

M. Ehrhardt a déjà étudié la réaction de quelques autres acétones sur l'éther acétique; il a employé les acétones répondant à la formule générale $R-CH^3-CO-CH^3$ contenant un carbonyle compris entre un groupe méthyle et un groupe méthylène. La

(1) *Berichte*, t. 15, p. 589.

(2) *Ibid.*, t. 20, p. 652.

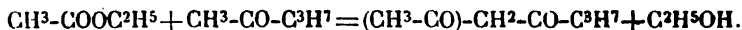
réaction pourrait ici s'effectuer d'une manière différente, selon que le reste acétyle se fixerait dans le méthyle ou le méthylène. L'expérience a montré que la substitution se fait toujours dans le groupe méthyle, comme le montre l'équation suivante :



Pour démontrer cela avec certitude, nous avons fait réagir d'abord l'éther acétique sur le *méthylpropylcarbonyle*, et, d'autre part, le *butyrate d'éthyle* sur l'acétone. Nous avons comparé avec soin les produits des deux réactions ; nous nous sommes convaincu que la butyrylacétone formée d'après l'équation



est tout à fait identique à la diacétone dérivée de l'éther acétique et du *méthylpropylcarbonyle*. Cette identité n'est possible que si cette seconde réaction se passe de la manière suivante :

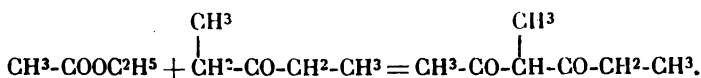


Je me réserve de donner plus tard l'étude détaillée de tous ces corps, et donnerai seulement les points d'ébullition de ces diacétones, le point de fusion de leurs sels de cuivre, qui s'abaisse à mesure que le poids moléculaire augmente ; il en est de même du poids spécifique des diacétones elles-mêmes.

	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.	POINT de fusion du sel de cuivre.
Diacétylméthane $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{-CO} \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_3$ (1).....	137°	0,9786	Ne fond pas à 230°
Acétylpropionylméthane $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{-CO} \\ \text{C}^3\text{H}_7\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_3$ (2).....	158°	0,9538	178°
Acétylbutyrylméthane $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{-CO} \\ \text{C}^4\text{H}_9\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_3$ (3).....	175°	0,9411	160°,5
Acétylheptylméthane $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{-CO} \\ \text{C}^6\text{H}_{13}\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_3$ (4).....	228°	„	122°
(1) D'après Combes. (2) Préparé par l'éther acétique et le méthyléthylcarbonyle. (3) Préparé par l'éther acétique et le méthylpropylcarbonyle, ou bien par le butyrate d'éthyle et l'acétone. (4) De l'éther acétique et du méthylhexylcarbonyle.			

Pour voir si le groupe méthylène ne peut agir comme le groupe

méthyle, M. Ehrhardt a étudié la réaction du diéthylcarbonyle sur l'éther acétique; il a trouvé que, dans ce cas, il se forme encore une diacétone de la manière suivante :



Il est facile de voir que le corps obtenu n'est plus un dérivé du méthane, mais un dérivé de l'éthane; c'est l'acétylpropionyléthane non symétrique $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CO-CH}_3 \\ \text{CO-C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

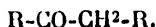
Cette dissymétrie dans la constitution se reconnaît facilement par les propriétés; ce corps est un acide plus faible que celui précédemment décrit; il ne précipite pas par l'acétate de cuivre, mais seulement par l'acétate de cuivre ammoniacal; il se sépare alors un sel de cuivre bleu, qui fond à 192°, le point d'ébullition de la diacétone libre est d'environ 168°. La réaction du perchlorure de fer est la même que pour les autres diacétones.

Synthèses d'aldéhydes-acétones R-CO-CH(R)-COH . — J'ai déjà indiqué (1) que le formiate d'éthyle et les acétones réagissent en présence d'éthylate de sodium. L'acétone et l'acétophénone fournissent les sels de sodium, de l'acétylaldéhyde et de la benzoylaldéhyde

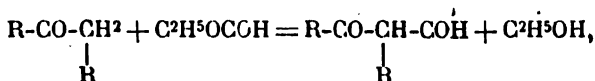


Ces deux aldéhydes-acétones fournissent des dérivés bien cristallisés et parfaitement définis (sels de cuivre, pyrazols, etc.); mais ne sont pas stables à l'état de liberté, et se transforment rapidement en produits de condensation; cette transformation est surtout rapide pour l'aldéhyde acétylacétique, qui se transforme immédiatement en triacétylbenzine.

Sur mon conseil, M. Meyerowitz a appliqué cette réaction aux acétones dont la formule générale est



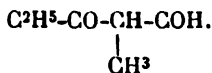
La réaction se fait dans ce cas avec une grande facilité, d'après l'équation suivante :



et conduit à des aldéhydes-acétones qui sont tout à fait stables,

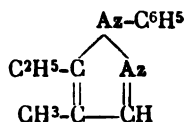
(1) *Berichte*, t. 20, p. 2190, t. 21, p. 1135, 1144.

contrairement aux précédentes, $R\text{-CO-CH}^2\text{-COH}$. Ainsi, au moyen du diéthylcarbonyle et du formiate d'éthyle, on obtient le composé



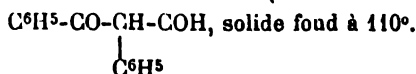
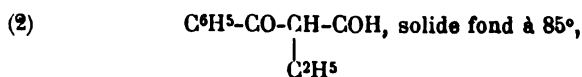
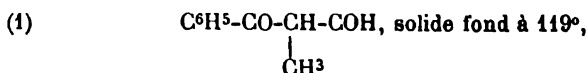
corps qui fond à 40° et bout à 164° , en se décomposant très peu ; son odeur rappelle celle de l'aldéhyde et celle de l'éther acétyl-acétique. Avec le perchlorure de fer, elle donne en solution alcaline une coloration magnifique, de l'intensité et de la nuance d'une solution concentrée de permanganate de potassium.

Le sel de cuivre $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2)^2\text{Cu}$, vert foncé, forme de fines aiguilles qui fondent à 165° . Avec la phénylhydrazine, on obtient un pyrazol qui a la constitution suivante :



C'est une huile incolore qui bout sans décomposition à $282\text{--}284^\circ$, et dont le poids spécifique est 1,0476.

Exactement de la même manière, on obtient, au moyen du *phényléthylcarbonyle*, du *phénylpropylcarbonyle* et de la *désoxybenzoïne*, les aldéhydes-acétones suivantes :



Nous n'avons pu, par aucun moyen, obtenir la même réaction avec les acétones du type $\text{CO-CH} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$.

Ainsi, le phénylisopropylcarbonyle n'a jamais, dans aucune des expériences où il a été traité par le formiate d'éthyle et l'éthylate de sodium, fourni une trace d'aldéhyde-acétone, et se retrouve entièrement inaltéré.

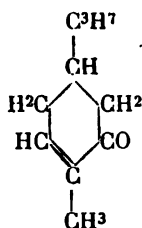
Ce résultat s'accorde avec d'autres observations que j'ai faites sur ce sujet, ainsi qu'avec celles de Wislicenus (1), qui a montré

(1) *Liebig's Annalen*, t. 246, p. 539.

que le butyrate d'éthyle seul et non l'isobutyrate peut se combiner à l'éther oxalique pour donner un éther oxalylbutyrique.

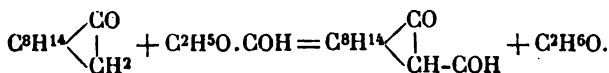
Synthèse de l'aldéhyde de l'acide camphocarbone ou formyl-camphre $C^{10}H^{15}O-COH$. — J'ai pensé de suite à utiliser la réaction décrite plus haut des diverses acétone sur les éthers des acides gras en présence d'éthylate de sodium, pour chercher à déterminer si, dans des acétone de constitution inconnue, il y a un groupe méthyle ou méthylène lié directement au carbonyle. S'il y a formation d'une diacétone ou, avec le formiate d'éthyle, d'une aldéhyde-acétone, on peut affirmer, je crois, avec certitude, que l'acétone employée rentre dans l'une des deux formules générales $R-CO-CH^3$ ou $R-CO-CH^2-R$.

Il m'a paru intéressant d'appliquer ce procédé au camphre pour vérifier si ce corps possède bien la formule suivante, admise par Kékulé :



Dans ce cas, il devrait réagir sur les éthers des acides, avec formation d'une diacétone ou d'une acétone-aldéhyde, et on pourrait en conclure, sans hésitation, la présence dans le camphre d'un groupe d'atomes $-CO-CH^3-$.

M. A.-W. Bishop a commencé, sur mon conseil, cette étude (1) et a réussi à préparer, par l'action du formiate d'éthyle sur le camphre, une aldéhyde de cette série; la formule en est $C^{10}H^{15}O-COH$; elle se forme d'après l'équation :



La description détaillée de cette préparation sera donnée dans une autre communication. Je ferai seulement remarquer que, dans ce cas, le sodium est d'un emploi préférable à celui de l'éthylate de sodium; ce dernier, réagissant seulement à une température élevée, décompose une partie du formiate d'éthyle avec dégage-

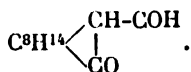
(1) Les diacétone de la série du camphre peuvent aussi s'obtenir facilement par l'acétone des chlorures d'acides sur le camphre sodé; M. Bishop s'occupe de cette question.

ment d'oxyde de carbone. La séparation de l'aldéhyde du camphre ainsi obtenue se fait facilement de la manière suivante : comme toutes les aldéhydes-acétones, elle est facilement soluble dans les alcalis ; on débarrasse par lavage à l'éther la solution alcaline de tous les autres corps qui s'y trouvent, le camphre inaltéré et le bornéol produit par hydrogénation. En acidulant la solution par l'acide acétique, on agite encore avec de l'éther, on évapore cet éther et on obtient une huile épaisse qui se prend en une masse cristalline dont le point de fusion est 76-78°. L'analyse de la substance recristallisée conduit à $C^{11}H^{16}O^2$.

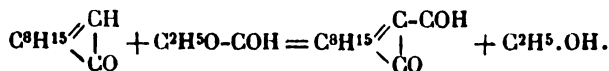
Les propriétés de cette aldéhyde correspondent parfaitement à celles des aldéhydes-acétones que j'ai fait connaître précédemment, $R-CO-CH(R)-COH$; comme elles, c'est un acide énergique, très facilement soluble dans les alcalis, moins, mais encore sensiblement, dans les carbonates alcalins. Mélangée à une solution d'acétate de cuivre, elle donne, après quelques instants de contact, un sel de cuivre bien cristallisé, d'un vert clair $(C^{11}H^{15}O^2)_2Cu$, très peu soluble dans l'eau, mais facilement dans tous les dissolvants organiques. Le sel de zinc possède des propriétés analogues ; on l'obtient par l'action de l'acétate de zinc sur une solution alcoolique de l'aldéhyde ; c'est un précipité blanc. Le perchlorure de fer en solution alcoolique donne une coloration d'un violet foncé intense, tirant davantage sur le bleu que la solution de permanganate de potassium. Cette aldéhyde se combine à l'aniline pour donner une anilide incolore bien cristallisée, à laquelle l'analyse donne la formule



Les propriétés acides de cette aldéhyde, et la facilité avec laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un métal, ne laisse aucun doute que sa constitution ne soit exprimée par la formule suivante :

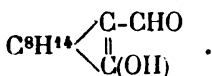


On pourrait cependant supposer (n'ayant actuellement à ce point de vue aucun renseignement sur les acétones cycliques), que le camphre possède la formule $C^8H^{15} \begin{cases} \text{CH} \\ | \\ \text{CO} \end{cases}$ et réagisse sur le formiate d'éthyle de la manière suivante :



Mais un composé qui aurait cette formule ne posséderait plus de propriétés acides.

On peut se demander aussi si, après sa formation, le groupement $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CH-COH \\ \searrow CO \end{matrix}$ ne prendrait pas la forme plus stable (1)



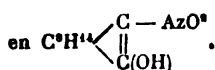
Dans ce cas, ce corps devrait être tout à fait analogue à l'aldéhyde salicylique $C^4H^4 \begin{matrix} \swarrow C-COH \\ \parallel \\ \searrow C(OH) \end{matrix}$; il serait intéressant de lui appliquer la réaction de Perkin, pour voir si on obtiendrait, comme avec l'aldéhyde salicylique, une coumarine $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow C-CH=CH \\ \parallel \\ \searrow C-O-CH_3 \end{matrix}$.

L'acide camphocarbonique, que M. Baubigny a obtenu (2) par l'action de l'acide carbonique sur le camphre sodé, prend un nouvel intérêt ; l'éther de cet acide $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CH-CO^2C^8H^5 \\ \searrow CO \end{matrix}$ devrait présenter

les réactions de l'éther acétylacétique, ou plutôt de l'éther éthylacétylacétique, et, en effet, j'ai constaté qu'une solution alcoolique d'acide camphocarbonique donne, avec le perchlorure de fer, une coloration bleu foncé intense, comme, d'après Geuther, cela se produit avec l'éther éthylacétylacétique. Il y a déjà quelque temps que M. Haller (3) a observé que le nitrile de l'acide camphocarbonique, le camphre cyané obtenu par l'action du chlorure du cyanogène sur le camphre sodé, a des propriétés acides et donne des sels métalliques.

Synthèse du nitrosocamphre et sa transformation en camphorquinone $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CO \\ \parallel \\ \searrow CO \end{matrix}$. — Les résultats d'un autre travail que j'ai fait en commun avec M. Manassé viennent à l'appui des conclusions précédentes. Le camphre, mélangé à du nitrite d'amyle et

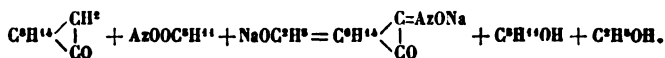
(1) Je viens de recevoir le dernier cahier des *Comptes rendus* dans lequel M. Cazeuville fait une remarque intéressante : il aurait réussi à transformer le nitrocamphre $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CH-AzO^2 \\ \searrow CO \end{matrix}$ par une transposition tout à fait analogue



(2) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 4^e série, t. 19, p. 221.

(3) *Comptes rendus*, t. 102, p. 1477.

de l'éthylate de sodium, donne le sel de sodium d'un isonitroso-camphre



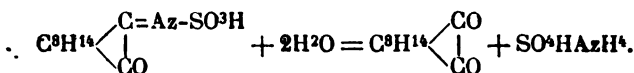
Ce camphre isonitrosé est un corps bien cristallisé qui se dissout facilement dans les alcalis et qui ne peut pas être un nitroso-

camphre proprement dit $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \text{C}-\text{AzO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$.

L'isonitrosocamphre doit être considéré comme la monoxime de la camphorquinone



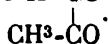
et, en effet, on réussit facilement à le transformer en cette dernière combinaison. On dissout dans le bisulfite de sodium, et on fait bouillir dans l'acide sulfurique dilué; la quinone se sépare par refroidissement en belles aiguilles jaunes :



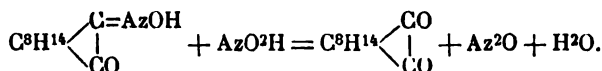
Cette transformation se fait encore plus facilement au moyen d'un procédé que j'ai découvert et dont M. Manassé s'est servi avec succès pour transformer le nitroso phényléthylcarbonyle



en benzoylacétyle $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}$



C'est le traitement à l'acide azoteux; tout l'azote s'en va à l'état de protoxyde d'azote, et le groupe oximide (AzOH) est remplacé par de l'oxygène.

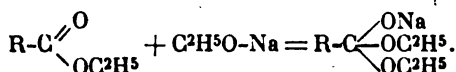


La camphorquinone se rapproche, par son aspect et sa volatilité (elle se sublime déjà avant 100°), de la quinone de la benzine; mais ses propriétés chimiques la rapprochent davantage des α -diacétones qui ont été étudiées dans ces derniers temps par M. de Pechmann (1).

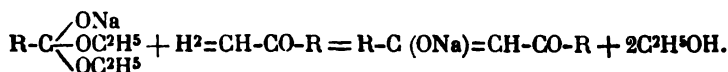
Pour terminer, je voudrais présenter quelques observations sur l'idée qu'on peut se faire du mécanisme des réactions produites

(1) *Berichte*, t. 20, p. 3162.

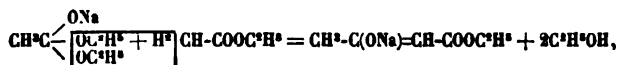
par l'éthylate de sodium ou le sodium sur un mélange d'éthers d'acides organiques, ou d'un éther et d'une acétone. Il y a déjà quelque temps (1), j'ai démontré que les éthers des acides organiques ont la propriété de se combiner directement avec l'éthylate de sodium de la manière suivante :



J'ai ensuite fait voir que la formation des diacétones, au moyen des éthers et des acétones, pourrait s'effectuer par l'intermédiaire de ces produits d'addition :



J'ai essayé d'expliquer de la même manière la formation de l'éther acétylacétique au moyen du sodium et de l'éther acétique. Le sodium n'a aucune action sur l'éther acétique absolu (traité par le chlorure de silicium) (2). J'en conclus que l'éther acétique commercial contient une trace d'alcool qui donne d'abord de l'éthylate de sodium, quand on introduit ce métal. Cet éthylate, en présence d'éther acétique, s'additionne à lui : $\text{CH}^3-\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. Ce produit d'addition réagit d'après l'équation



sur une seconde molécule d'éther acétique, de manière que *deux molécules d'alcool* sont éliminées et que le reste forme de l'éther acétylacétique sodé. L'alcool mis en liberté est de nouveau transformé par le sodium en éthylate de sodium qui s'additionne à l'éther acétique, et cette réaction se reproduit jusqu'à ce que tout le sodium employé ait transformé une quantité équivalente d'éther acétique en éther acétylacétique sodé. On voit qu'une petite quantité d'alcool suffit pour commencer la réaction et pour qu'elle se continue d'elle-même.

Cette théorie de la réaction semble tout à fait concluante et d'accord avec les faits connus jusqu'à présent. Elle explique d'une manière tout à fait simple pourquoi on ne peut introduire des radicaux acides que dans les éthers et les acétones qui contiennent les groupements atomiques $\text{CH}^3-\text{CO}-$ ou $\text{R}-\text{CH}^3-\text{CO}-$, tandis que les

(1) *Berichte*, t. 20, p. 648.

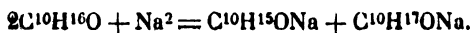
(2) *Ibid.*, t. 3, p. 305.

acétones et les éthers de la forme $\text{R} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot$, traités de la même manière, restent inaltérés.

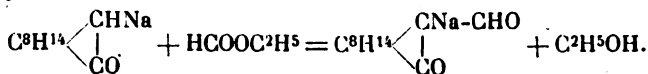
En effet, on voit que, entre $\text{R} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ et $\text{R} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot$, il ne peut y avoir élimination des deux molécules d'alcool que l'équation de la réaction nécessite.

D'autre part, on ne peut se dissimuler que quelques-uns des faits mentionnés plus haut s'accordent moins bien avec cette théorie. Dans beaucoup de cas, comme je l'ai fait remarquer, le sodium réagit plus facilement que l'éthylate de sodium. Le camphre et le formiate d'éthyle, par exemple, ne réagissent qu'à peine l'un sur l'autre, en présence d'éthylate de sodium; au contraire, très facilement, si l'on dissout d'abord le sodium dans un mélange de camphre et de toluène et qu'on ajoute, après refroidissement, le formiate d'éthyle.

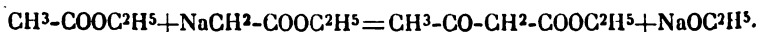
D'après Baubigny, dans ces conditions, le camphre est transformé en un mélange de camphre et de bornéol sodés.



La formation de l'aldéhyde $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \\ \text{CH} \cdot \text{CHO} \end{smallmatrix}$ ne peut s'expliquer autrement que par la réaction du camphre sodé sur le formiate d'éthyle:



Cela nous conduirait à admettre pour l'éther acétylacétique la théorie émise par Kolbe d'abord, et puis par Frankland et Duppa: que, par la réaction directe du sodium ou de l'éthylate de sodium formé en premier lieu, sur l'éther acétique, il se forme réellement un éther acétique sodé $\text{CH}^3\text{Na} \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$ qui, comme on le croyait autrefois, réagirait sur une seconde molécule d'éther acétique

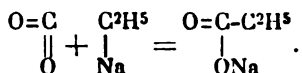


Il se formerait donc de l'éthylate de sodium et de l'éther acétylacétique, qui ensuite se transformerait en éther acétylacétique sodé.

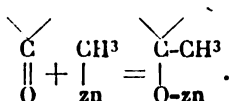
Cette manière de voir peut paraître peu vraisemblable; pour avoir une idée nette de la manière dont réagirait un pareil éther acétique sodé, s'il se formait réellement, il faudrait s'appuyer sur les réactions que présentent, dans des conditions analogues, les

composés organométalliques, tels que le zinc-éthyle et le *sodium-éthyle*.

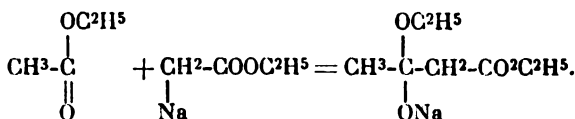
Ainsi, on sait que le *sodium-éthyle*, par la réaction bien connue de Wanklyn, se combine directement avec l'acide carbonique, en donnant du propionate de sodium ; il y a là une addition d'éthane sodé sous forme de sodium et d'éthyle sur la double liaison entre le carbone et l'oxygène :



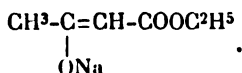
Si on fait agir le zinc-méthyle ou ses homologues sur une aldéhyde, une acétone, un éther d'acide, un chlorure d'acide, en général un composé quelconque renfermant un carbonyle, on obtient des résultats absolument analogues ; il se fait d'abord une fixation de zinc-méthyle sous forme de zinc (1) et radical alcoolique sur le carbonyle :



Si l'on suppose que, dans la formation de l'éther acétylacétique, il se produit d'abord de l'éther acétique sodé, on doit, par analogie, admettre qu'il se passe une réaction d'addition correspondant aux précédentes :



Ce dernier corps se transforme, par départ d'alcool, en éther acétylacétique sodé



On pourrait s'appuyer sur le même ordre d'idées (fixation d'un composé organométallique sur un carbonyle) pour expliquer la synthèse de l'éther de l'acide *kétipique* (2), au moyen de l'éther chloracétique, du zinc et de l'éther oxalique, car on pourrait admettre que, du zinc et de l'éther acétique chloré, prend naissance

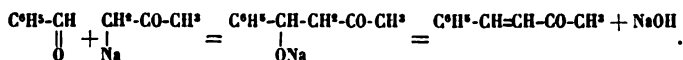
(1) Pour mettre plus facilement en évidence l'analogie entre cette réaction et la précédente, j'ai pris zn monovalent $= 0,5\text{Zn}$.

(2) FITTING et DAIMLER, *Liebig's Annalen*, t. 219, p. 182.

un composé $\text{zn-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ ou $\text{Cl-Zn-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, dont deux molécules se fixent sur les carbonyles de l'éther oxalique.

Une explication à peu près semblable pourrait s'appliquer au fait remarquable que j'ai signalé, et qui est encore inexpliqué, de l'action d'une petite quantité d'alcali sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acétone.

L'acétone a les caractères d'un acide très faible et pourrait, par exemple, se combiner au mercure en donnant des sels assez stables (1). On pourrait donc admettre que, dans une solution alcaline d'acétone, il y a une partie à l'état de sel de sodium $\text{Na-CH}^2\text{-CO-CH}^3$, qui se fixerait, comme nous l'avons dit plus haut, sur le carbonyle de l'aldéhyde benzoïque, et le produit d'addition se décompose immédiatement en *benzalacétone* et soude, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acétone, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la transformation soit complète :



On ne peut encore décider laquelle de ces deux théories est la vraie ; cependant j'essayerai de réunir d'autres données pour la solution de cette question, et me propose de continuer mes recherches sur les réactions et les méthodes que j'ai exposées dans ce mémoire ; je serais reconnaissant à mes collègues de m'abandonner l'étude de ce sujet encore quelque temps.

(Travail fait au laboratoire de l'Académie royale des sciences, à Munich.)

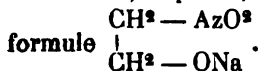
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'alcool nitroéthylque; R. DEMUTH et V. MEYER (*D. ch. Ges.*, t. 21, p. 3529). — L'un des auteurs a obtenu, en 1875 déjà, par l'action du nitrite d'argent sur

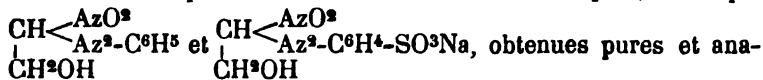
(1) On peut facilement se convaincre de l'existence de ces sels de la manière suivante : si l'on ajoute à une solution aqueuse d'acétone et de chlorure mercurique, de la soude, on voit se former un précipité d'oxyde de mercure qui se redissout immédiatement et n'est plus précipité par un excès d'alcali. Les sels basiques de l'acétone et de l'oxyde de mercure ont déjà été décrits par Reynold (*Zeitschrift für Chemie*, 1871, p. 254).

l'éthylène-iodhydrique, un alcool nitré dont il a repris l'étude. Les auteurs ont purifié le produit de la réaction en isolant un sel de sodium, explosif, insoluble dans l'alcool, correspondant à la



En dissolvant ce sel dans l'eau, traitant par l'acide sulfurique et extrayant par l'éther, ils ont isolé l'alcool
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{AzO}^2 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{OH} \end{array}$$
, lequel a

été caractérisé par la formation de couleurs azoïques, telles que



F. R.

Dérivés alcooliques du bismuth; A. MARQUARDT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2035). — Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de CH_3BiO ou de $(\text{CH}_3)_3\text{BiOH}$, on obtient de volumineux précipités jaunes, solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ces corps se détruisent par simple dessiccation en donnant du sulfure noir de bismuth. Il est donc impossible de les analyser; il est cependant probable qu'ils renferment CH_3BiS et $(\text{CH}_3)_3\text{BiS}$.

Le bismuth-triisobutyle $\text{Bi}(\text{C}^4\text{H}_9)_3$ ne peut s'obtenir que par une voie détournée; il est nécessaire de préparer d'abord le mercure-isobutyle, puis le zinc-isobutyle, enfin il faut traiter ce corps par le bromure de bismuth.

Le produit de la réaction, traité par la soude, laisse déposer une huile incolore, d'odeur très forte, bouillant à 160-162° sous 74 millimètres de pression, en éprouvant une légère décomposition. Répandue sur du papier à filtrer, cette huile s'enflamme spontanément.

Ce corps bien refroidi et traité par le brome en présence d'éther de pétrole, se transforme en bromure de bismuth-diisobutyle $(\text{C}^4\text{H}_9)_2\text{BiBr}$ cristallisant en belles tables incolores, inflammables à l'air ou par la moindre élévation de température. En faisant réagir le bromure de bismuth sur le bismuth-isobutyle, on obtient le dibromure de bismuth-isobutyle $\text{C}^4\text{H}_9\text{BiBr}_2$, peu soluble dans l'éther, et fusible à 124°. En suivant exactement la même méthode, on peut obtenir le bismuth-triisooamyle $\text{Bi}(\text{C}^8\text{H}_{17})_3$, le bromure de bismuth-diisooamyle, et le dibromure de bismuth-monoamyle, fusible à 134°. Ces trois combinaisons n'ont pas encore été obtenues

dans un état de pureté satisfaisant : les analyses comportent des erreurs de 3 0/0.

CH. C.

Action du nitrite d'amyle sur les nitrosoacétones;
O. MANASSE (*D. ch. Ges.*, t. 21, p. 2176). — Le nitrite d'amyle réagit à chaud sur les acétones nitrosées en se transformant en alcool amylique, en protoxyde d'azote et en donnant la diacétone correspondante à la nitrosoacétone employée. La réaction a été étudiée sur les corps suivants :

Nitrosoéthylphénylacétone $C^6H^5.CO.C(AzOH).CH^3$, qui fournit l'*acétylbenzoyl* $C^6H^5.CO.CO.CH^3$.

Nitrosodiéthylacétone $C^2H^5.CO.C(AzOH).CH^3$ qui donne l'*acétyl-propionyle* $CH^3.CO.CO.C^2H^5$ bouillant à 108°.

Pour isoler les diacétones, on se sert avec avantage de la combinaison bisulfite. Cette dernière, décomposée par la vapeur d'eau, fournit la diacétone libre à l'état de pureté. G. DE B.

Méthode générale pour la détermination de la basicité dans les acides. Action des phénols et des oxyacides sur les sulfhydrates alcalins; F. FUCHS (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 1132 et 1143). — Pour la détermination de la basicité dans les acides, l'auteur se fonde sur ce fait que les sulfhydrates alcalins sont décomposés facilement et à froid par tous les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il suffit de faire tomber dans une solution au dixième de potasse ou de soude, bien exempte de carbonate et saturée d'hydrogène sulfuré, un poids déterminé (0^{gr},5 environ) de l'acide à étudier. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est dosé soit au moyen de la liqueur normale d'iode, si on le reçoit dans une liqueur alcaline ; ou mieux volumétriquement par le volume d'air qu'il déplace dans la fiole où se fait l'essai. Il est essentiel que pendant l'expérience la température et la pression ne varient pas, ce qui est assez facile à réaliser, sa durée n'excédant pas cinq minutes.

Pour les détails d'expérience, nous renverrons le lecteur au mémoire original et aux figures qui l'accompagnent.

L'auteur s'est assuré que, seule, la fonction acide est susceptible d'opérer cette décomposition ; les phénols, même polyatomiques, sont sans action sur les sulfhydrates ; les acides-phénols ne réagissent que par les groupes carboxyles. Toutefois, la méthode ne peut s'appliquer aux corps nitrés ou halogénés qui pourraient alors subir une réduction partielle.

O S. P.

Condensation du glyoxal avec l'éther acétyl-acétique; M. POLONOWSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2499).

— L'auteur montre qu'en admettant l'identité des acides qu'il a obtenus par l'action de l'éther acétylacétique sur le glyoxal avec les acides méthronique et pyrotritarique, on n'a pas besoin de les considérer comme dérivés du tétrylone d'après les formules de Fittig et Schloesser, mais bien plutôt comme se rapportant à la série du furfurane, ainsi qu'il l'avait d'abord annoncé. o. s. p.

Sur les tétraéthylbenzines; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2819). — Tandis que, dans l'action du bromure d'éthyle sur la benzine à 100° en présence du chlorure d'aluminium, il se produit de la tétréthylbenzine consécutive, on obtient de la tétréthylbenzine symétrique si l'on opère à froid et que l'on sépare les produits bouillants de 250 à 255° au moyen de la chlorhydrine sulfurique. En réalité, il se fait un mélange des trois isomères que l'on transforme en sulfone et sulfonates de baryum. Par cristallisation de ceux-ci, il se dépose d'abord des cristaux du sel correspondant à la tétréthylbenzine symétrique, que l'on décompose par l'acide chlorhydrique à 170°. La tétréthylbenzine 1.2.4.5 ainsi obtenue bout à 250° et fond à 13°. L'acide sulfurique ordinaire la dissout à peine. Par oxydation au moyen du permanganate, elle a donné de l'acide pyromellique.

Elle fournit avec le brome un dérivé dibromé peu soluble dans l'alcool froid et fusible à 112°.

Le sulfonate de sodium cristallise avec 4 molécules d'eau; il est peu soluble dans l'eau, plus dans l'alcool, insoluble dans la soude étendue. La sulfamide correspondante fond à 122°. o. s. p.

Synthèses du prehnitol; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*), t. 31, p. 2821). — L'auteur a réalisé la synthèse du prehnitol, qui jusqu'ici n'avait été obtenu que dans l'action de l'acide sulfurique sur le durol ou la pentaméthylbenzine, en appliquant le procédé de Fittig au pseudocumène monobromé et au dibromométaxylène consécutif.

Bromopseudocumène (1.3.4.2).— Dans l'action du brome sur le pseudocumène, il se produit, en même temps que le dérivé monobromé fusible à 73°, l'isomère liquide que l'on sépare en essorant le produit refroidi vers -20° et que l'on achève de purifier en passant par la sulfamide correspondante. Le bromopseudocumène 1.3.4.2 ainsi obtenu ne se solidifie pas à -250° et bout à 237°.

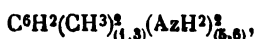
Il donne un dérivé dinitré fusible à 182°, facilement soluble dans la benzine à l'ébullition.

L'acide sulfoné $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(2)}SO^3H_{(6)}$ donne un sel de sodium peu soluble dans l'eau froide; celui de baryum est presque insoluble dans l'eau bouillante et cristallise avec une molécule d'eau. L'amide correspondante fond à 185°.

En traitant ce bromopseudocumène dissous dans l'éther par le sodium et l'iodure de méthyle au réfrigérant à reflux, il se fait presque uniquement du prehnitol (rendement 38 0/0).

Dibromométaxylène (1.2.3.4). — Dans la préparation du dibromométaxylène symétrique il se fait aussi de l'isomère consécutif, lequel reste liquide. On le sépare comme précédemment et on achève de le purifier en le transformant en sulfonate de sodium. Il bout à 269° et cristallise dans un mélange réfrigérant. Son point de fusion est situé vers — 8°. Il donne un dérivé dinitré fusible à 191°, peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans le toluène. Par l'action de la chlorhydrique sulfurique, il fournit l'acide $C^6H(CH^3)^3_{(1.3)}Br^2_{(2.4)}SO^3H_{(6)}$ dont le sel de sodium cristallise facilement dans l'eau bouillante. L'amide correspondante fond au delà de 300° en se décomposant. Réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque, il donne l'acide métaxylènesulfoné dissymétrique qui fixe sa constitution.

Le dérivé dinitré cité plus haut, lorsqu'on le réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne du diamidométaxylène



fusible à 78°,5. Ce corps est inaltérable à l'air sec, mais à l'air humide il se colore en violet sale.

Par l'action du sodium et de l'iodure de méthyle, le dibromométaxylène donne aussi presque uniquement du prehnitol avec un peu de pseudocumène.

O. S. P.

Sur la pentaéthylbenzine et sa décomposition par l'acide sulfurique; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2814). — L'auteur a préparé la pentaéthylbenzine par l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. Le produit passant, après plusieurs rectifications, entre 275 et 280° est traité à froid par la chlorhydrique sulfurique. On obtient ainsi un mélange de chlorure d'acide sulfoné, que l'on transforme en sel de sodium et de sulfone; ces deux corps se purifient facilement par cristallisation et donnent la pentaéthyl-

benzine pure, quand on les chauffe à 170° avec de l'acide chlorhydrique.

La pentaéthylbenzine est une huile assez épaisse, de densité 0,8985 à 19°, bouillant à 277°, et qui ne cristallise pas à — 20°. L'acide nitrique la dissout en brun, et par addition d'eau il se précipite une huile épaisse, mais on n'a pas obtenu de dérivé nitré. En solution acétique elle donne avec le brome un dérivé bromé $C^6(C^2H^5)_5Br$ soluble dans l'alcool chaud. Il fond à 47°,5 et bout sans décomposition vers 315°.

La sulfone de la pentaéthylbenzine cristallise très bien dans un mélange de ligroïne et d'alcool; elle fond à 76°. Le sulfonate de sodium $C^{16}H^{22}SO_3Na.4H_2O$ est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau et presque insoluble dans la soude étendue. Les autres sels se dissolvent aussi très peu dans l'eau, même à l'ébullition. Vis-à-vis de l'acide sulfurique la pentaéthylbenzine se comporte de même que le dérivé pentaméthylé en donnant un mélange de tétra- et d'hexaéthylbenzine; mais la réaction a lieu moins facilement. Il faut employer un mélange d'acide ordinaire et d'acide fumant à la température ordinaire, et au bout de quelques jours il se précipite de l'hexaéthylbenzine, que l'on lave à l'acide sulfurique ordinaire, puis à l'eau, et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool chargé de toluène. Elle fond à 129° et bout à 298°.

La tétraéthylbenzine (1.2.3.4), qui se forme en même temps, reste à l'état d'acide sulfoné dans la solution. Le sel de sodium la fournit pure quand on le chauffe avec l'acide chlorhydrique. Elle donne un dérivé dibromé fusible à 77°. La sulfamide fond à 107°. La tétraéthylbenzine est identique avec le produit obtenu par Galle dans l'action du bromure d'éthyle sur la benzine et qui, par oxydation, a donné de l'acide prehnitique $C^6H^2(CO^2H)^4_{(1.2.3.4)}$, ce qui fixe sa constitution.

O. S. P.

Action du chlore sur les phénols (III); Th. ZINCKE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3540; voir *D. ch. G.*, t. 31, p. 1048 et 3384). — **Action du chlore sur le β -naphтол**, par Th. ZINCKE et O. KEGEL. — Les auteurs ont préparé les composés suivants :

α -Dichloro- β -kétomaphthaline (chlorure de β -naphtoquinone)

$C^6H^4 \begin{array}{l} \swarrow CCl^2-CO \\ \searrow CH=CH \end{array}$ par l'action du chlore sur le monochloro- β -naphтол

en solution dans l'acide acétique ou le chloroforme. Ce composé est liquide; il donne avec l'aniline en solution alcoolique une *oxynaphtoquinone-anilide*, et en solution acétique une *anilidenaph-*

toquinone-anilide; avec la phénylhydrazine en solution acétique il fournit la β -benzine-azo- α -chloronaphtaline, aiguilles rougeâtres ou orangées, fusibles vers 115°. L'hydroxylamine réagit aussi sur la dichloro- β -kétonaphtaline pour donner des produits bruns.

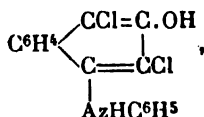
β -Trichloro- β -kétonaphtaline C^6H^4 $\begin{matrix} \swarrow CCl^2-CO \\ \searrow CH=CCl \end{matrix}$ s'obtient au moyen

du dérivé tétrachloré par élimination d'acide chlorhydrique. Ce composé cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique chauds en aiguilles jaunes, fusibles à 95-96°. Il est lentement soluble dans les alcalis étendus en se transformant en chloroxynaphtoquinone

C^6H^4 $\begin{matrix} \swarrow CO-COH \\ \searrow CO-\overset{||}{CCl} \end{matrix}$ fusible à 215°; donne par réduction l' α - β -dichloro-

ro- β -naphtol et avec l'hydroxylamine des produits résineux.

La trichlorokétone en question donne avec l'aniline la *chloroxynaphtoquinonanilide* et, suivant les conditions dans lesquelles on opère, d'autres produits, et en particulier une α - β -dichloro- β -oxy- α -naphtylphénylamine



lorsqu'on laisse digérer pendant un ou deux jours une solution de trichlorokétone dans l'alcool additionné du double de son poids d'aniline. Le composé ci-dessus cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fines et soyeuses; dans la benzine et l'éther, en gros prismes fusibles à 162°. Son dérivé acétylique est en prismes incolores, fusibles à 164°.

α -Trichloro- β -kétonaphtaline C^6H^4 $\begin{matrix} \swarrow CCl^2-CO \\ \searrow CCl=CH \end{matrix}$. On l'obtient seu-

lement par l'action du chlore sur l' α -dichloro- β -naphtol en solution acétique. Il cristallise en aiguilles blanches, facilement solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et l'éther, fusibles à 86-87°. Il donne avec l'aniline en solution alcoolique l'oxynaphtoquinone-anilide et en solution acétique l'anilidonaphtoquinone-anilide. Il régénère par réduction l' α -dichloronaphtol et donne avec l'hydroxylamine une oxime.

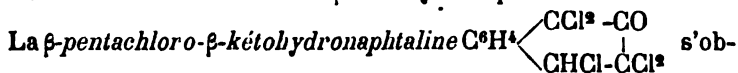
Tétrachloro- β -kétonaphtaline C^6H^4 $\begin{matrix} \swarrow CCl^2-CO \\ \searrow CCl=CCl \end{matrix}$. — Préparé par

l'action du chlore sur le trichloro- β -naphtol en suspension dans 10 parties d'acide acétique cristallisable, ce corps se présente sous

la forme de feuillets jaunâtres fusibles à 96-97°. Il est soluble dans les alcalis concentrés en se transformant en acide *dichloro-oxynidène-carbonique* et donne avec l'aniline la chloroxynaphtoquinone-anilide.



composé se forme simplement en faisant passer du chlore en excès dans une solution de β-naphtol dans l'acide acétique. Il est en feuillets brillants, fusibles à 90-91°, cristallisé avec une molécule d'eau et en feuillets fusibles à 102-103° ou en aiguilles fusibles à 101-102° à l'état anhydre. Il est soluble dans l'alcool froid, mais se décompose peu à peu à froid et plus rapidement à chaud, avec élimination d'acide chlorhydrique, pour donner la β-trichloro-β-kétonaphtaline. La combinaison que les auteurs avaient considérée, dans un mémoire précédent, comme la pentachloro-β-kétohydronaphtaline serait, d'après leurs recherches actuelles, un mélange particulier de 1 molécule de tétrachloro-β-kétonaphtaline et de 1 molécule d'hexachloro-β-kétohydronaphtaline.



tient en faisant passer du chlore dans la solution de β-trichloro-β-kétonaphtaline dans 10 parties d'acide acétique cristallisable. Ce composé est en prismes tricliniques, fusibles à 116-117°; il donne par réduction le trichloro-β-naphtol, et, avec l'aniline, la chloroxynaphtoquinonanilide.

Les auteurs ont spécialement étudié l'action des alcalis sur cette combinaison; les alcalis la décomposent instantanément; il se forme, par addition des éléments de l'eau, un dérivé de la benzine avec deux chaînes latérales de deux membres chacune; une de ces chaînes $CClH-CCl^2H$, par élimination de HCl, se transforme aussitôt en $CCl=CClH$ ou $CH=CCl^2$. Ce groupe CCl^2 devient CO, sous l'influence des alcalis en présence de l'eau, tandis qu'il est inattaqué par les alcalis en solution alcoolique.

Le dérivé pentachloré se transforme donc en



Le premier de ces acides, l'acide *o.-dichlorovinyl-dichlorobenzylcarbonique*, obtenu en dissolvant la pentachlorokétone dans de l'alcool absolu, puis ajoutant une solution concentrée de potasse caustique, est en aiguilles blanches, fusibles à 130-131°. Il est transformé par les alcalis caustiques en acide benzoylcarbonique et

donne, par oxydation, l'acide dichlorovinylbenzoïque. Son éther méthylrique est en fines aiguilles, fusibles à 99-100°.

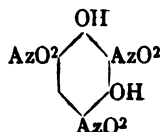
Le second acide dont il est question est l'acide *o*-dichlorovinylbenzoylcarbonique, qu'on obtient en introduisant la pentachlorokétone en poudre fine dans un excès de potasse caustique à 25 0/0 et ajoutant une petite quantité d'alcool. Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 106-107°. Son éther méthylrique est liquide. Il fournit par oxydation l'acide *o*-dichlorovinylbenzoïque, fusible à 120-121°.

Hexachloro- β -kétohydronaphtaline $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CCl^3-CO \\ \diagdown CCl^3-CCl^3 \end{matrix}$. — On la

prépare en chauffant pendant six à huit heures, à 140-150°, la tétrachlorokétone avec 1 partie de bioxyde de manganèse et 5 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19. Longues aiguilles prismatiques ou feuillets, fusibles à 129°. Elle fournit par réduction le trichloro- β -naphtol, et ne réagit pas avec l'aniline. Les alcalis caustiques en solution alcoolique transforment l'hexachlorokétone en acide *o*-trichlorovinyl-dichlorobenzoylcarbonique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CCl^3 \cdot COOH \\ \diagdown C^2Cl^3 \end{matrix}$, aiguilles incolores ou feuillets épais, fusibles vers 150° en se décomposant. Cet acide donne par oxydation de l'acide *o*-trichlorovinylbenzoïque, fusible à 163°. Son éther méthylrique cristallise en fines aiguilles, incolores, facilement solubles, fusibles à 83-84°.

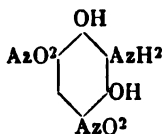
F. R.

Constitution de l'acide styphnique; St. de KOS-TANECKI et B. FEINSTEIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3119). — Après une critique des trois formules théoriquement possibles qui ont été tour à tour proposées pour l'acide styphnique, les auteurs arrivent à la conclusion que sa formule de constitution est :

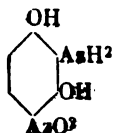


On prépare l'acide styphnique soit en partant de la dinitrorésorcine voisine, soit en partant de la dinitrorésorcine symétrique. La première se transforme en acide styphnique lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide nitrique étendu; la seconde donne l'acide en question, soit qu'on la traite à une chaleur modérée par l'acide sulfonitrique, soit qu'on la traite à froid par l'acide nitrique très concentré.

L'acide styphnamique, obtenu par Benedikt et Mühl, doit avoir la formule de constitution



car il fournit, par élimination du groupe amidogène, la dinitrorésorcine symétrique. La nitro-amidorésorcine, préparée par les mêmes auteurs, par réduction partielle de la dinitrorésorcine voisine, a la formule



car elle fournit, par élimination du groupe amidogène et nitration simultanée, la dinitrorésorcine symétrique.

La formule de l'acide styphnique, définitivement établie par les auteurs, avait été proposée par Noeling et Cellin (*Bull.*, t. 40, p. 441).

F. R.

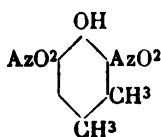
Sur les dinitro-orthoxylénols ; E. NOELING et B. PICK (*D. ch. G.*, t. 91, p. 3158). — Lorsqu'on lave avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque le nitroxylène brut, préparé par l'action de l'acide nitrique seul ou de l'acide sulfonitrique sur l'orthoxylène, on obtient un sel ammoniacal jaune d'or qui a déjà été signalé par Jacobsen (*Bull.*, t. 40, p. 842), et que les auteurs ont étudié.

Le sel en question, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau bouillante, donne par l'addition des acides des aiguilles jaunes, fusibles à 127°, constituées par le *dinitro-o.-xylénol* $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{AzO}^2)_2\text{OH}$.

Dans le but d'identifier ce composé, les auteurs ont transformé les deux o.-xylidines en dinitroxylénols correspondants, en les diazotant et chauffant le produit de la réaction avec de l'acide nitrique.

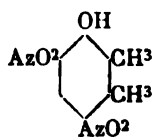
La xylidine cristallisée a fourni un dinitroxylénol identique à celui dont il vient d'être question, tandis que la xylidine liquide a donné un dérivé cristallisé en aiguilles jaune pâle, fusibles à 82°.

Ces deux dinitroxylénols ont la constitution :



Fusible à 127°.

et



Fusible à 82°.

Les auteurs signalent encore, pour les distinguer l'une de l'autre, les réactions que donne la solution concentrée de leurs sels ammoniacaux avec divers sels métalliques. F. R.

Sur le métaxylénol consécutif; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2828). — L'auteur rectifie le point de fusion qu'il avait indiqué précédemment pour le métaxylénol 1.2.3. Au lieu de 74°,5, le produit obtenu soit par la métaxylidine correspondante, soit par l'acide oxymésitylénique, fond à 47-48°. O. S. P.

Sur quelques dérivés de l'acide résorcine-disulfonique; P. ULZER (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 1127). — Le composé obtenu par H. Fischer dans l'action du nitrite de sodium sur le résorcinedisulfonate de sodium (*Bull.*, t. 30, p. 495) n'est autre chose qu'un dérivé nitrosé de cet acide répondant à la formule $C^6H(SO^3K)_2OH.OKAzO$. Il détone quand on le chauffe et est assez soluble dans l'eau chaude. Oxydé par l'eau oxygénée ou le permanganate à 2 0/0, il se transforme dans le dérivé nitré correspondant qui, bouilli avec de l'acide nitrique fumant, donne de l'acide styphnique $C^6H(OH)_2(AzO^2)^3$.

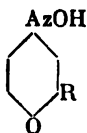
Ce dérivé nitré, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit le sel monopotassique de l'acide amidorésorcinedisulfoné $C^6H(OH)_2.SO^3H.SO^3K.AzH^2$.

En chauffant ce sel avec un excès d'acide sulfurique étendu, on obtient l'acide libre, qui cristallise avec 3 molécules d'eau et se décompose vers 240° sans fondre. L'acide nitreux le transforme en un corps jaune clair, qui se dissout dans les alcalis en rouge pourpre et ne semble pas être une combinaison diazoïque.

O. S. P.

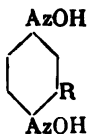
Influence de la présence des halogènes ou des radicaux alcooliques dans le noyau benzénique sur la substitution de l'oxygène quinonique par le groupement isonitroso; Fr. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3315). — La monochloroquinone, fusible à 54°, et la mo-

nobromoquinone, fusible à 55-56°, réagissent en solution alcoolique à la température ordinaire sur le chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner un monoxime de la formule générale



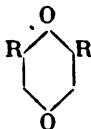
dont la constitution a été établie par l'étude de ses produits de réduction et d'oxydation.

En chauffant longtemps cette monoxime avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en excès, on n'obtient que difficilement une dioxime monohalogénée

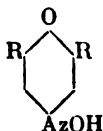


poudre jaune brun ou petites aiguilles gris brun, peu solubles dans l'eau bouillante. Ces dioximes sont oxydées par le ferricyanure de potassium en solution alcaline, ainsi que par l'acide nitrique étendu et chaud, pour donner des dérivés paradinitrosés.

Les auteurs ont fait ensuite réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur les *quinones métadihalogénées*



(soit sur les dérivés : chloré, fusible à 120-121°; bromé, fusible à 130-131°; iodé, fusible à 179°), et ils n'ont obtenu que des monoximes de la formule générale



ces monoximes sont facilement transformées par l'acide nitrique froid et pas trop concentré en paranitrophénols métadihalogénés.

On n'a jamais pu obtenir dans ce cas de dioximes. Il en résulte donc que, dans les quinones métadihalogénées, l'atome d'oxygène, dont les deux positions ortho sont occupées par deux atomes d'hy-

drogène, peut seul être remplacé par le groupe isonitroso, tandis que l'autre atome d'oxygène est privé de cette propriété par le voisinage des halogènes.

Les quinones paradihalogénées fournissent, dans les mêmes conditions, un mélange de mono- et de dioximes. Avec la p.-dichloroquinone, par exemple, on obtient la p.-dichloro-p.-oximidoquinone et la p.-dichloroquinonedioxime, qu'on sépare en utilisant leurs différences de solubilité dans l'alcool ou la benzine.

La trichloro- et la tribromoquinone, en réagissant sur le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique, ne donnent que des produits résineux.

Le chloranile, ainsi que le bromanile, sont peu à peu réduits en hydroquinones.

Enfin, toutes les quinones complètement substituées qui ont été étudiées jusqu'ici par les auteurs se comportent de la même manière que le chloranile et le bromanile.

F. R.

Sur la m.-xylobenzylamine ; W. HINRICHSSEN (D. ch. G., t. 31, p. 3082).—La m.-xylobenzylamine $C^6H^3(CH^3)_2CH^2AzH^2$ a été obtenue par l'hydrogénation du cyanxylène au moyen de l'amalgame de sodium. Celui-ci se prépare facilement en partant de la m.-xylidine d'après le procédé de Sandmeyer. Le rendement atteint 50 0/0. Il se présente sous forme d'une huile ayant l'odeur d'amandes amères, cristallisant en tables tricliniques fusibles à 23°.

On obtient le meilleur rendement en xylobenzylamine lorsque l'on ajoute peu à peu 16 parties de sodium dans 10 parties de nitrile dissous dans 160 parties d'alcool chauffé au bain-marie. On décompose ensuite par l'eau ; l'alcool est chassé et la base distillée dans un courant de vapeur. Elle bout à 218° et attire énergiquement l'acide carbonique de l'air. Ses sels sont bien cristallisés. Le chlorhydrate fond à 210°, le chloroplatinate à 228° en se décomposant.

L'auteur en a préparé encore le chloromercurate, le sulfate, le nitrate, le picrate et l'iodocadmiate.

Par l'action du nitrite de sodium, elle donne de l'alcool xylobenzylque $C^6H^3(CH^3)_2CH^2OH$. On le sépare en distillant dans un courant de vapeur et en fractionnant le produit après dessiccation sur le carbonate de potassium fondu. Il bout à 232° et se prend par le froid en une masse fusible à 22°.

Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique le transforment en aldéhyde-m.-diméthylbenzoïque. Pour la séparer, on épuise le liquide par l'éther et on agite celui-ci avec du bisulfite de sodium.

L'aldéhyde m.-diméthylbenzoïque est une huile incolore, ayant la même odeur que l'aldéhyde benzoïque et bouillant à 223-225°.

G. S. P.

Sur la m.-xylobenzylamine (II) ; W. HINRICHSSEN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 121) ; 2^e communication (voir la note précédente). — *M.-xylobenzaldéhyde* (diméthylbenzaldéhyde). — Cette aldéhyde, obtenue par oxydation de l'alcool correspondant et purifiée par sa combinaison avec le bisulfite, distille de 215 à 216° et possède la formule $C^6H^3(CH^3)_2CHO$; elle se concrète à — 40° pour fondre de nouveau à — 9° ou — 8°. Elle donne, par oxydation avec l'acide nitrique étendu, l'acide xylylique.

Benzoylxylobenzylamine $C^6H^{11}AzH.COC^6H^5$. — Obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur la xylobenzylamine, cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 98°. Elle est très difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, la benzine, etc.

M.-xylobenzyluréo $C^6H^{11}AzH.COAzH^2$. — On la prépare par l'action du cyanate de potassium sur une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de xylobenzylamine. Elle est facilement soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles fines fusibles à 184°, 5.

La *dixylobenzythio-urée* $CS(AzHC^6H^{11})_2$, obtenue en chauffant au bain-marie la xylobenzylamine en solution alcoolique avec du sulfure de carbone, est en aiguilles brillantes, fusibles à 176-177°.

Le *xylobenzylsénévol* $CS=AzC^6H^{11}$ s'obtient difficilement.

L'*éther acétoxylobenzylrique* $C^6H^{11}.O.C^2H^3O$, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool xylobenzylrique, est un liquide, à odeur aromatique, bouillant à 230-234° en se décomposant légèrement.

Le dérivé correspondant obtenu avec le chlorure de benzoyle se présente sous la forme d'une huile jaune, distillant à 332-333°.

F. R.

Préparation facile de la base du vert malachite ; M. NENCKI (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 1148). — L'auteur modifie le procédé de préparation indiqué par O. Fischer pour le tétraméthyldiamidotriphénylméthane en effectuant la condensation au moyen de l'oxychlorure de phosphore au lieu de chlorure de zinc.

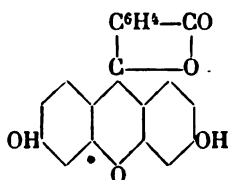
Le mélange d'aldéhyde benzoïque (40^{gr}), de diméthylaniline (100^{gr}) et d'alcool (10^{gr}) est chauffé au réfrigérant à reflux dans un ballon de deux litres et on y fait tomber peu à peu l'oxychlorure. Lorsque

tout est ajouté, on chauffe encore jusqu'à ce que la masse ne se boursouffle plus. On la dissout alors dans l'eau chaude, et on précipite, par la soude en excès, la base que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi un rendement théorique.

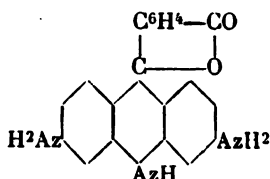
O. S. P.

Sur la fluorescéine; R. MEYER et O. OPPELT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3376). — La constitution de la fluorescéine a été déterminée, sauf pour ce qui concerne la position des atomes d'oxygène du reste de la résorcine par rapport à celle du carbone du méthane.

Si l'on représente la fluorescéine par la formule suivante :



on devrait obtenir, en remplaçant les atomes d'oxygène de la résorcine par des groupes azotés, un composé de la formule



En supprimant la liaison lactonique qu'il renferme et éliminant une molécule d'acide carbonique et une molécule d'eau, on devrait obtenir une *diamidophénylacridine* symétrique, qui serait isomère de la chrysiline et identique au représentant le plus simple de la classe récemment découverte des benzoflavines. En éliminant les groupes amidogènes, on arriverait enfin à la phénylacridine.

Les auteurs ont jusqu'ici réalisé la première partie de cette hypothèse. Ils ont transformé la fluorescéine, en la chauffant pendant huit heures à 180-200° avec de l'ammoniaque aqueuse, en un composé basique donnant à l'analyse la formule brute $C^{30}H^{15}Az^3O^2$. Cette combinaison est une matière colorante jaune, teignant directement la laine et cristallisant en tables ou en prismes monosymétriques. Son chlorhydrate cristallise en prismes rouge jaune.

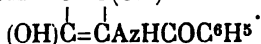
Les auteurs se proposent d'examiner si cette base répond bien à la formule de constitution supposée et ils ont l'intention de faire

des recherches semblables, soit avec l'orcine-phtaléine, soit avec l'homofluorescéine.

F. R.

Dérivé du tétrol et synthèse de la tribenzamidophloroglucine ; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. 21,

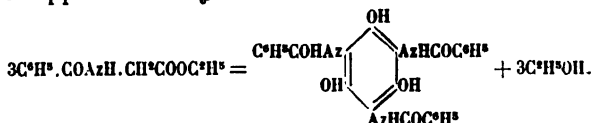
p. 3325). — L'auteur a obtenu un dérivé du tétrol $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$, hydrocarbure à 4 atomes de carbone analogue à la benzine, en chauffant peu à peu au bain d'huile jusqu'à 160-170° et maintenant à cette température pendant environ huit heures 5 parties d'hippurate d'éthyle avec 4 parties d'éthylate de sodium sec. L'alcool distille et l'on obtient les sels de sodium de deux combinaisons ; l'un est difficilement soluble dans l'eau alcaline, tandis que l'autre s'y dissout facilement. En dissolvant dans l'eau bouillante le sel de sodium le moins soluble et le décomposant par l'acide chlorhydrique, l'auteur a isolé une combinaison $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^4 + 0,5 \text{ aq.}$ qui, d'après ses réactions, doit être un *dibenzamidodioxytétrol* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{COAzHC}=\text{C}(\text{OH})$



Le composé en question fond à l'état anhydre à 137-138° ; il est facilement soluble dans l'alcool chaud, moins soluble à froid. Sa solution alcoolique est colorée en violet par le perchlorure de fer. Il se comporte comme un acide fort, se dissout facilement dans le carbonate de sodium et l'ammoniaque et donne un sel de baryum facilement soluble. On peut l'éthyliser et probablement aussi l'acétyler.

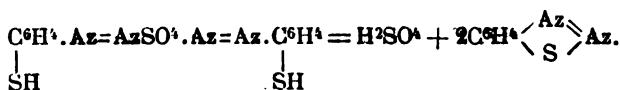
Chauffé longtemps avec l'acide chlorhydrique étendu, ou mieux avec un mélange d'acide sulfurique, d'acide acétique cristallisable et d'eau, le dibenzamidodioxytétrol se décompose en donnant de l'acide benzoïque et de la diamidoacétone. On obtient aussi le dibenzamidodioxytétrol par l'action du sodium métallique sur l'hippurate d'éthyle.

Quant au composé qui prend en même temps naissance et dont le sel de sodium est plus soluble, l'auteur le considère comme une *tribenzamidophloroglucine* $\text{C}^{27}\text{H}^{21}\text{Az}^3\text{O}^6 + 1,5 \text{ aq.}$, qui se formerait par élimination de trois molécules d'alcool renfermées dans 3 molécules d'hippurate d'éthyle :



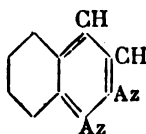
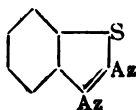
La tribenzamidophloroglucine est très difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Elle cristallise en petites aiguilles renfermant 1 1/2 aq., fusibles à 153°, 5-158°, 5. F. R.

Sulfure de diazophénylène; P. JACOBSON (D. ch. G., t. 21, p. 3104). — Le représentant le plus simple de la classe des sulfures diazoïques, le *sulfure de diazo-ortho-phénylène* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \diagup \\ \text{S} \end{smallmatrix} \diagdown \text{Az}$ s'obtient soit en faisant bouillir avec de l'eau la combinaison diazoïque du disulfure de 'diamidodiphényle $AzH^2C^6H^4S^2C^6H^4AzH^2$, soit en faisant agir l'acide nitreux sur l'amidophénylmercaptan. Il se forme au moyen de la combinaison diazoïque de celui-ci, en vertu de l'équation suivante :



Au lieu de préparer à l'état de pureté l'amidophénylmercaptan, on peut se contenter d'opérer avec la solution obtenue en traitant la combinaison benzénylique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \diagup \\ \text{S} \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot C^6H^5$ par la potasse, après avoir éliminé l'acide benzoïque qui prend naissance dans cette réaction. On fait refroidir la solution du mercaptan, privée d'acide benzoïque, dans une atmosphère d'acide carbonique, de manière à éviter son oxydation, et l'on fait agir sur la solution bien refroidie, correspondant à 3 molécules de la combinaison benzénylique, 1 molécule de nitrite de sodium.

Le sulfure de diazophénylène cristallise en feuillets, possédant une odeur aromatique agréable, fusibles à 36-37°. Il distille avec la vapeur d'eau, il est insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. En remplaçant l'atome de soufre de cette nouvelle combinaison par le groupement de même valeur $CH=CH$, on arrive à la formule de la cinnoline



en sorte qu'on peut considérer ce sulfure comme une cinnoline du groupe du thiophène.

Le sulfure de diazophénylène est très stable; il ne subit aucune modification lorsqu'on le chauffe à 200° avec de l'acide sulfurique à 30 0/0.

F. R.

Sur les dérivés nitrosés des matières colorantes azoïques de la résorcine ; St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3109). — On sait que les nitrosophénols se fixant sur mordants donnent des nuances très solides ; l'auteur a entrepris l'étude des matières colorantes dont il est question dans le but d'augmenter le nombre des couleurs solides et d'apporter de nouvelles preuves à la loi énoncée précédemment par lui-même, que les nitrosophénols ayant en même temps le caractère des orthoquinoximes sont doués de la propriété de se fixer sur mordant.

Il a donc cherché à introduire le groupe isonitroso dans les matières colorantes azoïques dérivées de la résorcine.

Les dérivés monoazoïques de la résorcine se transforment facilement, d'après les expériences de l'auteur, par l'action de l'acide nitreux, en dérivés nitrosés renfermant un groupe orthoquinone-oxime. Il a préparé à cette occasion les combinaisons suivantes :

Nitrosophénylazorésorcine $C^6H^5Az.Az.C^6H^3(O.AzOH)OH$. — Feuillet rouge brun, déflagrant vers 168° , insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans les alcalis avec une coloration brun jaune, dans l'acide sulfurique en vert olive. Cette matière colorante se fixe, comme on pouvait le prévoir, sur les mordants et donne, en particulier avec les mordants de fer, des nuances vert olive intenses.

Nitrosopseudocumylazorésorcine



Feuillet bruns, se décomposant au-dessus de 190° , solubles dans les alcalis en brun jaune, dans l'acide sulfurique concentré en brun rouge.

La constitution de ces composés a été déterminée par l'examen des produits de réduction de la nitrosophénylazorésorcine, qui est bien une orthoquinone-oxime. Elle renferme en outre un groupe isonitrosé et un hydroxyle en position ortho, groupement atomique qui lui communique aussi la propriété de se fixer sur mordants.

L'auteur a préparé la combinaison isomère, la *phénylazonitroso-résorcine* $C^6H^5Az=AzC^6H^3(O.AzOH)OH$ par l'action du chlorure de diazobenzine sur la mononitrosorésorcine. La combinaison obtenue cristallise en feuillets dorés, se décomposant vers 225° ; elle est soluble dans la lessive de soude étendue en jaune rouge, dans l'acide sulfurique concentré en brun olive.

Sa formule de constitution n'a pas pu être établie d'une manière

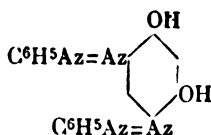
certaine; celle de la mononitrosorésorcine ne l'étant pas elle-même.

Le nouveau composé est doué de la propriété de se fixer sur mordants; il fournit, avec les mordants de fer, des nuances vert olive beaucoup moins foncées que celles obtenues avec son isomère; ses propriétés tinctoriales sont probablement dues au groupement atomique renfermé dans la mononitrosorésorcine, tandis que son isomère renfermerait un second groupe *tinctorogène* (dénomination proposée par l'auteur pour le groupement atomique qui donne à une matière colorante la faculté de se fixer sur mordants). On connaît donc maintenant les bidérivés de substitution de la résorcine en position voisine, renfermant les groupes azo- et isonitroso suivants :

Azo.....	}	Phényldisazorésorcine voisine.
Azo.....		
Azo.....	}	Nitrosophénylazorésorcine.
Isonitroso.....		
Isonitroso.....	}	Phénylazonitrosorésorcine.
Azo.....		
Isonitroso.....	}	Dinitrosorésorcine.
Isonitroso.....		

F. R.

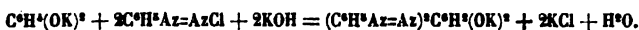
Sur les phényldisazorésorcines isomères; St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3114). — Liebermann et l'auteur ont décrit précédemment une phényldisazorésorcine- γ , obtenue comme produit secondaire de la préparation de la phénylazorésorcine; cette combinaison renferme les groupes substitués en position voisine. D'autre part, Wallach, en introduisant un second groupe azoïque dans la phénylazorésorcine, a obtenu comme produit principal une phényldisazorésorcine- α isomère. Ce composé possède la constitution symétrique



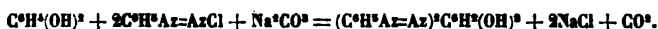
car il fournit par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique une diamidorésorcine symétrique.

Le groupe azoïque entre habituellement en position para; mais dans la formation de l' α -phényldisazorésorcine, la position para étant occupée, il entre en ortho.

L'auteur a étudié les conditions dans lesquelles l'une et l'autre de ces combinaisons isomères se formaient, et il a obtenu la phényldisazorésorcine symétrique en versant le produit de la réaction de 2 molécules de chlorure de diazobenzine sur une molécule de résorcine dans un excès d'alcali étendu



La phényldisazorésorcine voisine ne prend, par contre, naissance que lorsqu'on verse le produit de la réaction dans une solution d'acétate ou de carbonate de sodium



Pour la préparation de la phénylazorésorcine, l'auteur recommande d'opérer de la manière suivante :

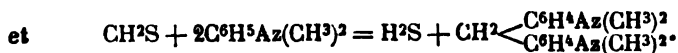
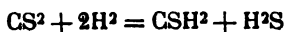
On diazote une molécule d'aniline, et on ajoute à la solution du chlorure de diazobenzine une molécule de résorcine; on introduit ce mélange dans un excès d'alcali étendu et en un mince filet. Aussitôt que tout est introduit, on précipite la phénylazorésorcine par un acide et on la fait cristalliser dans l'alcool étendu. On obtient de cette manière le rendement théorique en *monophénylazorésorcine*.

F. R.

Action du sulfure de carbone sur la diméthylaniline en présence de l'hydrogène naissant; J. WIERNIK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3204). — Lorsqu'on fait réagir le sulfure de carbone sur la diméthylaniline en présence d'hydrogène naissant, il se forme deux composés dont l'un cristallise dans l'alcool en feuillets incolores, fusibles à 90° et dont l'autre, presque insoluble dans l'alcool froid, se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, d'une odeur agréable, fusibles à 211-212°.

Le premier de ces composés n'est autre que le *tétraméthylidimidodiphénylméthane* $\text{CH}^2 < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{smallmatrix}$ qui prend naissance dans beaucoup de réactions déjà signalées.

Dans le cas particulier, il doit se former en vertu des équations :



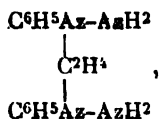
Il se forme dans la première phase de la thioformaldéhyde qui se condense avec la diméthylaniline. Le composé fusible à 212° est identique à la trithioformaldéhyde (sulfure de triméthylène), $(\text{CH}^2\text{S})^3$ obtenue par Husemann au moyen du sulfure de carbone,

du zinc et de l'acide chlorhydrique. Ceci est une preuve en faveur de l'hypothèse par laquelle l'auteur explique la formation du tétraméthylidiamidodiphénylméthane.

F. R.

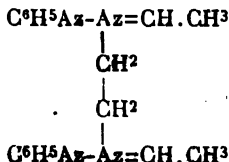
Sur l' α -éthylène-phénylhydrazine; O. BURCHARD et A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3202). — L'action des bromures alcooliques sur la sodiumphénylhydrazine fournissant d'une manière très nette les hydrazines secondaires, les auteurs ont cherché à appliquer cette réaction aux combinaisons asymétriques analogues.

Ils ont ainsi préparé l' α -éthylène-phénylhydrazine



en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la sodium-phénylhydrazine en poudre en présence de benzine. Ce composé cristallise en prismes ou en feuillets jaune pâle fusibles vers 90°; il est difficilement soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles soyeuses; il est décomposé par la chaleur.

L'éthylène-phénylhydrazine se condense facilement avec les aldéhydes; elle fournit avec l'acétaldéhyde, l'hydrazide



fusible à 82° et avec la benzaldéhyde la combinaison correspondante fusible à 198°. Cette dernière, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fines.

Les auteurs se proposent d'étudier encore l'action de l'iodure de méthylène ainsi que celle des dérivés halogénés de la glycérine sur la sodiumphénylhydrazine.

F. R.

Sur la diméthyl- et la diéthyl- α -naphtylamine; F. FRIEDLÄNDER et P. WELMANS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3123). — Diméthyl- α -naphtylamine $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}(\text{CH}^3)_2$. — Les auteurs l'ont préparée en suivant la méthode de Hantzsch, c'est-à-

dire en chauffant sous pression pendant six à huit heures, à 170°, une molécule de chlorhydrate d' α -naphtylamine avec 2 molécules d'alcool méthylique. La base obtenue se présente sous la forme d'une huile douée d'une faible fluorescence violette ; elle bout à 272-274° ; son poids spécifique est de 1.0423 à 20°. Elle fournit avec le chlorure de platine un sel double cristallisé en feuillets jaune rouge.

Amidodiméthyl-naphtylamine $\alpha_1\alpha_4C^{10}H^6AzH^3.Az(CH^3)^2$. — On l'obtient soit par réduction du dérivé nitrosé de l' α -diméthyl-naphtylamine, soit par dédoublement des combinaisons azoïques dérivées de cette base. Son dérivé acétylique est en aiguilles fusibles à 194-195°.

Nitrosodiméthyl- α -naphtylamine $\alpha_1\alpha_4C^{10}H^6AzO.Az(CH^3)^2$. — Obtenue par l'action du nitrite de sodium sur le chlorhydrate de la base. Son chlorhydrate est en aiguilles jaune pâle, facilement solubles dans l'eau. Il se décompose facilement en diméthylamine et α -nitroso- α -naphtol.

Acide diméthyl-naphtylamine carbonique



Il prend naissance lorsqu'on chauffe 2 molécules de la base avec 1 molécule d'oxychlorure de carbone. On traite le produit de la réaction par la lessive de soude ; on extrait la diméthyl-naphtylamine non attaquée par l'éther et on précipite l'acide de la solution alcaline par l'acide acétique. Aiguilles blanches, fusibles à 163-165°, solubles dans les acides étendus et dans les alcalis.

Le sel double de platine est en aiguilles jaunes.

L'acide diméthyl-naphtylamine-carbonique donne des sels facilement solubles et qui cristallisent mal.

La monobromodiméthyl-naphtylamine, dont le bromhydrate cristallise en feuillets argentés, s'obtient par l'action d'une molécule de brome sur la solution de la base dans l'acide acétique cristallisable. La base bromée elle-même est une huile lourde, qui ne se concrète pas et se décompose violemment vers 260°.

Son sel double de platine est difficilement soluble.

La diméthyl-naphtylamine monosulfonée $C^{10}H^6SO^3HAz(CH^3)^2$ s'obtient en chauffant faiblement la base avec H^2SO^4 fumant ou à 150° avec 4 parties de H^2SO^4 concentré : feuillets incolores, brillants, difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Ses sels de sodium, potassium, calcium et baryum se présentent sous la forme de précipités cristallins.

L'acide nitrique fournit avec la diméthyl-naphtylamine, en solu-

tion acétique refroidie à 0°, deux dérivés nitrés, l'un fusible à 87-88°, l'autre à 126-128°.

La benzaldéhyde réagit sur la diméthyl-naphtylamine pour donner le *tétraméthyl-diamidodinaptylphénylméthane*, cristaux brillants, incolores, fusibles à 188-189°, difficilement solubles dans l'éther, l'alcool, facilement solubles dans l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone et les acides étendus. Son sel double de platine est difficilement soluble. Ce produit de condensation ne donne pas par oxydation de matière colorante verte analogue au vert malachite; il en est de même de l'*hexaméthyl-triamido-*

dinaptylphénylméthane $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} [\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}(\text{CH}_3)^2]^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)^2 \end{array}$, qu'on obtient par

l'action de la diméthyl-p-amidobenzaldéhyde sur la diméthyl-naphtylamine et qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 178-179°.

Diéthyl- α -naphtylamine. — Les auteurs l'ont préparée en chauffant à 100-120° la naphtylamine avec 2 molécules de soude caustique, une petite quantité d'eau et la quantité théorique de brome ou d'iodure d'éthyle. C'est une huile claire, brunissant à l'air; elle bout à 283-285°; son poids spécifique est de 1,005. Son sulfate, facilement soluble dans l'eau, cristallise en prismes épais.

L'*acide diéthyl-naphtylamine-carbonique* est en feuillets blancs, fusibles à 166°; son sel double de platine, en aiguilles orangées.

F. R.

Action de l'acide sulfurique sur l' α -nitronaphtaline; W. PALMAER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3260). — En chauffant une partie de α -nitronaphtaline avec 2 parties de H^2SO^4 ordinaire et 1 partie de H^2SO^4 fumant, pendant dix heures, au bain-marie, il se forme, outre l'acide α -nitronaphtalinesulfoné $\alpha^1 = \alpha^2$ déjà étudié par Clève, deux autres acides qu'on sépare des eaux-mères, au moyen de leurs sels de calcium. En transformant ceux-ci en sels de potassium et en les fondant avec PCl^5 , l'auteur a obtenu les chlorures correspondants, qu'on sépare par cristallisation dans l'acide acétique. Le chlorure le moins soluble fond à 167, le plus soluble à 126°. Le premier correspond à l'acide θ -nitronaphtaline sulfoné, obtenu par nitration de l'acide naphtaline β -sulfoné; il est en cristaux jaunâtres, fins; son éther éthylique est en aiguilles jaunes, fusibles à 106-107°; son amide en aiguilles jaune pâle, fusibles à 223°.

Le chlorure fusible à 167, donne par distillation avec PCl^5 la dichloronaphtaline, fusible à 61°.

L'auteur décrit plusieurs sels de l'acide 0-nitronaphtalinesulfoné. Le sel de *K* cristallise avec 0,5 aq. en aiguilles jaunes, facilement solubles ; le sel de *Na* en aiguilles ; le sel d'*Ag* en aiguilles assez solubles ; le sel de *Ba* cristallise avec 3,5 aq. en aiguilles qui perdent 2,5 aq. à 100° et 1 molécule à 180° ; le sel anhydre est soluble dans 9,1 parties d'eau bouillante et dans 377 parties d'eau à 17°. L'auteur a préparé et analysé en outre les sels de *Ca*, *Pb*, *Mg*, *Mn*, *Cu*, *Zn*.

Le second chlorure dont il a été question ci-dessus, fusible à 126°, correspond à l'acide β -nitronaphtalinesulfoné ; son amide est en aiguilles jaune pâle, fusibles à 184° ; son éther éthylique en aiguilles brillantes, fusibles à 114-115°.

L'acide dont dérive ce chlorure est identique à celui qu'on obtient par nitration directe de l'acide β -naphtaline-sulfoné. *r. n.*

Sur l'acide 0-amidonaphtalinesulfoné ; P.-T. CLÈVE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3264). — L'auteur a étudié l'acide 0-amidonaphtalinesulfoné qu'il avait obtenu précédemment par réduction du dérivé nitré correspondant. Cet acide cristallise avec 1 molécule d'eau ; ses sels sont solubles et leurs solutions se colorent en violet à l'air. Le sel de *Na* : $C^{10}H^8AzH^2.SO^3Na + 0,5\text{ aq.}$ est en aiguilles minces facilement solubles.

L'auteur a préparé et analysé en outre les sels de AzH^4 , de *Ca* de *Mg*, de *Ba*, *Zn*, *Pb*, *Ag*. En faisant réagir l'acide nitreux sur l'acide amidé, maintenu en suspension dans l'alcool absolu, on obtient l'acide diazoïque $C^{10}H^6Az^2SO^3$ sous forme d'une poudre grisâtre.

L'amide $C^{10}H^6AzH^2SO^3AzH^2$, obtenu en faisant bouillir avec *HI* la solution de l'amide de l'acide nitrosulfoné correspondant dans l'acide acétique, est en aiguilles jaunes ou brunes, difficilement solubles, fusibles à 181°. Elle donne avec les acides des sels bien cristallisés et par l'action de l'anhydride acétique un dérivé acétylique, en aiguilles blanches, fusibles à 213°.

L'urée $C^{10}H^6\begin{matrix} \text{AzH.CO.AzH}^2 \\ \text{SO}^2.\text{AzH.COAzH}^2 \end{matrix}$, préparée en faisant réagir le cyanate de potassium sur le sulfate de l'amide, est une poudre difficilement soluble, fusible à 225°.

L'auteur a obtenu enfin, en chauffant l'amide en question en tube scellé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'amidothionaphtol, lequel cristallise avec une demi-molécule d'alcool en aiguilles incolores, difficilement solubles $2(C^{10}H^6.AzH^2.SH) + C^2H^6O$. Ce composé fond à 127° en une huile qui ne se concrète pas de

nouveau par le refroidissement, mais bien par addition d'alcool à la masse fondue.

F. R.

Sur l'acide γ -amidonaphtalinesulfoné; P.-T. CLÈVE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3271). — L'auteur a étudié l'acide γ -amidonaphtalinesulfoné qu'il avait préparé précédemment par réduction de l'acide nitrosulfoné correspondant, lequel se forme en petite quantité par nitration de l'acide β -naphtalinesulfoné.

Ses sels de K, AzH^4, Na , et de Ca sont très solubles. Le sel de sodium cristallise anhydre en écailles; le sel d'argent cristallise en aiguilles microscopiques avec 1 aq.; le sel de Ba est en feuillets minces et le sel de Pb est en prismes brillants.

L'acide diazoïque correspondant $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Az=Az \\ SO^2 \end{smallmatrix} O + 2 \text{ aq.}$ est en cristaux jaunâtres.

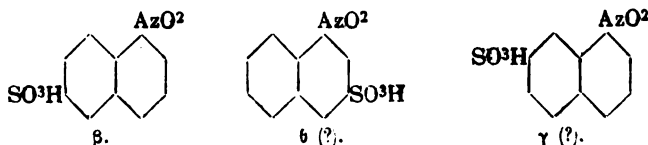
L'amide $C^{10}H^6 AzH^2 SO^2 AzH^2 + H^2O$, obtenue en chauffant l'amide de l'acide nitrosulfoné correspondant avec de l'acide iodhydrique, cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 131° ; son dérivé acétylique en aiguilles incolores, fusibles à $220-221^\circ$.

L'urée $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} AzH.CO.AzH^2 \\ SO^2.AzH.CO.AzH^2 \end{smallmatrix}$, obtenue par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'amide, est une poudre très peu soluble, fusible à 273° .

Acide γ -chloronaphtalinesulfoné. — L'auteur a préparé le chlorure, fusible à 106° , de cet acide, en traitant le sel de potassium par le pentachlorure de phosphore. L'acide lui-même a été obtenu en solution par l'action de l'acide chlorhydrique sur le dérivé diazoïque de l'acide amidosulfoné.

Son sel de potassium, $C^{10}H^6 Cl SO^2 K$ est assez soluble dans l'eau bouillante, où il cristallise en écailles brillantes. Son éther éthylique cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles vers 76° ; l'amide en écailles triangulaires, très difficilement solubles dans l'eau, fusibles à 168° .

D'après les recherches de l'auteur, les acides nitronaphtalinesulfonés β - θ et γ ont les constitutions suivantes :



Le β correspond à $C^{10}H^6 Cl^2$ fusible à 48° , qui, d'après les travaux d'Erdmann et Kirchhoff, est un dérivé $\alpha_1 = \beta_2$.

Le θ correspond à une dichloronaphtaline fusible à 31° , mais comme on sait maintenant qu'il y a deux $C^{10}H^6Cl^2$, fusibles à cette température, soit $\alpha_1 = \beta_2$ et $\alpha_2 = \beta_1$ et que l'acide γ correspond également à une $C^{10}H^6Cl^2$, fusible à 61° , il s'ensuit que les acides θ et γ -nitronaphtalinesulfonés ont réciproquement l'une ou l'autre des constitutions indiquées ci-dessus.

F. R.

Sur quelques dérivés de l' α_1 - β_1 -dichloronaphtaline; P. HELLSTRÖM (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3267). — La dichloronaphtaline $C^{10}H^6Cl^2$ de Clève, fusible à $34^\circ,5$, cristallisant en tables rhombiques, est, d'après les recherches de l'auteur, un dérivé α_1 - β_1 .

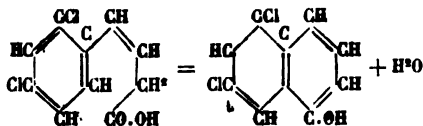
Elle se rapproche, il est vrai, par son point de fusion, de l' α -dichloronaphtaline (38°), mais elle en diffère complètement par ses propriétés et constitue bien une nouvelle naphtaline dichlorée.

L' α_1 - β_1 - $C^{10}H^6Cl^2$ ne fournit pas avec le chlore de produit d'addition; traitée par un mélange à parties égales d'acide nitrique de poids spécifique 1,45 et d'acide sulfurique concentré, elle donne la dinitrodichloronaphtaline fusible à $169^\circ,5$ et, par oxydation au moyen de l'acide chromique en solution acétique, la dichloronaphtoquinone fusible à 181° .

L' α - $C^{10}H^6Cl^2$, fusible à 38° , par contre, donne, par l'action du chlore, deux produits d'addition, un tétrachlorure d' α - $C^{10}H^6Cl^2$, fusible à 172° , et un dichlorure sous la forme d'huile; traitée par l'acide nitrique et l'acide sulfurique dans les mêmes conditions que son isomère, elle se transforme en trinitrodichloronaphtaline, fusible à 178° , et oxydée par l'acide chromique en solution acétique, elle fournit une dichloronaphtoquinone fusible à 178° .

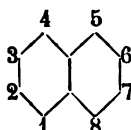
F. R.

Sur la constitution de quelques dichloronaphtalines; H. ERDMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3444). — L'auteur et Schwechten ont obtenu, au moyen de l'o.-p.-dichlorobenzaldéhyde et de l'acide succinique, un acide o.-p.-dichlorophénylparaconique qui se transforme par distillation en acide o.-p.-dichlorophénylisocrotonique. Lorsqu'on le chauffe pendant quelques minutes seulement après l'avoir bien desséché, à son point d'ébullition, il fournit, avec élimination d'eau, le dichloronaphtol $Cl.Cl.OH$ α_2 - $\beta_1 = \alpha_1$ (ou 2.4.8).



Ce dichloronaphtol fond à 132° et donne, lorsqu'on le chauffe avec de l'ammoniaque aqueuse, la dichloronaphtylamine correspondante fusible à $116-117^{\circ}$. En traitant la combinaison diazoïque dérivée, soit par l'alcool, soit par le chlorure d'étain ou le chlorure de cuivre, on obtient une dichloronaphtaline cristallisée en aiguilles blanches, fusibles à $60-61^{\circ}$ ($\beta_1-\alpha_2$).

Il existe donc deux dichloronaphtalines ayant le même point de fusion : cette dernière et celle qui a été préparée par l'auteur et Kirchhoff, laquelle est fusible à $61^{\circ},5$, et renferme les atomes de chlore en position $\alpha_1=\beta_1$, ou d'après la nomenclature d'Erdmann



les deux dichloronaphtalines sont : la première $=2.4$ et la seconde $=2.8$.

L'auteur a cherché à établir les différences dans les propriétés chimiques de ces deux isomères.

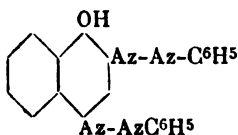
Armstrong, qui a également observé dernièrement qu'il existe deux dichloronaphtalines à points de fusion très rapprochés, ne trouve pas que la constitution des dichloronaphtalines obtenues au moyen des acides m.- et p.-chlorophénylparaconiques soit suffisamment établie, les auteurs n'ayant pas isolé à l'état pur les acides chlorophénylisocrotoniques obtenus par élimination d'acide carbonique au moyen des acides chlorophénylparaconiques, avant de les transformer en chloronaphtols. L'auteur considère cependant comme absolument certaine la constitution $\alpha_1=\beta_2$ (8.3), donnée à la dichloronaphtaline fusible à 48° . La dichloronaphtaline $\alpha_1=\beta_1$ (8.2) est bien celle qui fond à $61^{\circ},5$. Il est possible cependant qu'en la purifiant encore, on arrive à élever son point de fusion, cela s'accorderait avec les observations d'Armstrong qui a trouvé le point de fusion d'une de ces dichloronaphtalines de $2^{\circ},5$ plus élevé.

F. R.

Sur l' α -naphtolbidiazobenzine et sur l' α -naphtylaminebidiazobenzine; C. KROHN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3240). — On prépare dans l'industrie, sous le nom de « brun solide » (echtbraun), une matière colorante diazoïque résultant de l'action de deux molécules d'acide sulfanilique diazoté sur une molécule d' α -naphtol.

L'auteur a préparé l' α -naphtolbidiazobenzine par l'action de

deux molécules de chlorure de diazobenzine sur une molécule d' α -naphthol en solution faiblement alcaline. Ce composé fond à 183°; il donne, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de l'aniline et un diamido- α -naphthol, qui est identique à celui qu'on obtient par réduction du dinitronaphthol. La constitution de l' α -naphtholbidiazobenzine est donc :

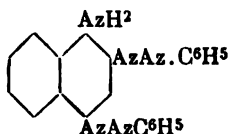


le brun solide, donnant à la réduction le même diamidonaphthol, doit avoir une constitution analogue.

L' α -naphtylaminebidiazobenzine ne prend pas aussi facilement naissance que le composé ci-dessus. Il faut opérer la réaction en solution alcoolique, en présence d'acétate de sodium, et laisser réagir pendant douze heures.

Le composé obtenu est difficilement soluble dans la plupart des dissolvants, facilement soluble par contre dans le chloroforme. Il cristallise dans l'aniline en jolies aiguilles rouges, fusibles à 189°. Ses sels sont solubles dans l'alcool et l'acide acétique avec une couleur bleue, qui disparaît par addition d'eau. Son dérivé acétylique fond à 265°.

L' α -naphtylaminebidiazobenzine donne, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de l'aniline et une triamido-naphthaline; cette dernière se condense en solution acétique avec la phénanthrènequinone pour fournir une azine soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte. Un des groupes azoïques se trouve donc en position ortho vis-à-vis du groupe amido, en sorte que la formule de constitution de l' α -naphtylaminebidiazobenzine est :



F. R.

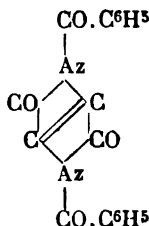
Sur l'hippuroflavine ; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3321). — En faisant des recherches pour transformer l'acide hippurique en un dérivé de l'isodiquinoléine, au moyen du pentachlorure de phosphore, l'auteur a découvert un nouveau corps qu'il désigne sous le nom d'*hippuroflavine*. Ce composé, qu'on prépare par l'action du pentachlorure de phosphore sur

l'hippurate d'éthyle, se présente sous la forme de petites aiguilles jaunâtres, qui se décomposent en partie au-dessous de 300°, en prenant une couleur foncée, mais qu'on peut cependant obtenir sublimées en cristaux jaune citron.

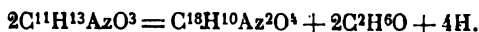
L'hippuroflavine ne se dissout pas dans la lessive de soude étendue d'eau, mais elle est décomposée avec dégagement d'ammoniaque par la soude alcoolique.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud, ou des oxydants, l'hippuroflavine donne de l'acide benzoïque, tandis que, par réduction, il se forme diverses substances.

La formule brute de l'hippuroflavine correspond à $C^9H^5AzO^3$; l'auteur suppose, d'après les produits de décomposition et la formation de ce nouveau corps, que sa formule doit être doublée et que sa constitution probable est :



Sa formation au moyen de l'hippurate d'éthyle aurait lieu en vertu de l'équation :



L'hydrogène serait éliminé par le pentachlorure sous forme d'acide chlorhydrique.

L'hippuroflavine rappelle par ses propriétés les quinones; elle est comme celles-ci colorée en jaune, ce qui s'explique en quelque sorte par la formule de constitution que lui attribue l'auteur.

F. R.

Sur le méthylstilbazol et ses produits de réduction; F. BACHER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3071). — Ladenburg a retiré d'une lutidine commerciale (*Bull.*, t. 49, p. 1016) l' $\alpha\gamma$ -lutidine, la β -picoline et la γ -picoline. L'auteur a pu retirer de ce produit de l' $\alpha\gamma$ -lutidine en quantité. Il suffit de le soumettre à la distillation fractionnée et de transformer la fraction 156-158° en chloromercurate, en ayant soin d'opérer à froid et de ne pas mettre un excès de chlorure mercurique, qui dissout le chloromercurate formé. Le chloromercurate fond à 125°; on a pu en retirer une

base pure qui bout à 155°,5, sous la pression de 751 millimètres et qui constitue l' $\alpha\gamma$ -lutidine, dont le picrate fond à 168°.

Méthylstilbazol. — Si l'on fait agir l' $\alpha\gamma$ -lutidine sur l'aldéhyde benzoïque, molécule à molécule, comme l'a fait Baurath pour l' α -picoline (*Bull.*, t. 50, p. 492), on obtient un produit qui est sans doute l' α -méthyl- γ -stilbazol ou le γ -méthyl- α -stilbazol. L'auteur penche pour cette dernière formule, car, jusqu'ici, on ne connaît que des α -stilbazols résultant de l'action des aldéhydes sur les méthylpyridines.

L'opération se fait en chauffant en tube scellé 5 grammes de base et la quantité correspondante d'aldéhyde benzoïque, avec quelques morceaux de chlorure de zinc fraîchement fondu. On porte le tube pendant sept heures à 225°. Dans le cas où l'on fait réagir la lutidine sur 2 molécules d'aldéhyde benzoïque, on obtient une masse cristalline brune, mélangée de résines, qu'il est impossible de purifier.

Le contenu de plusieurs tubes réunis, mélangé d'un peu d'alcool avec lequel les tubes ont été rincés, est acidifié par l'acide chlorhydrique et distillé dans la vapeur d'eau. On entraîne ainsi l'excès d'aldéhyde benzoïque et quelques hydrocarbures, dans le cas où l'on part de la fraction 156-158° bien purifiée par le chlorure mercurique. Après refroidissement, on filtre et on rend la liqueur alcaline à l'aide d'une lessive de soude. Il se précipite une huile brune, qui vient à la surface et que l'on purifie par distillation dans la vapeur d'eau surchauffée. Les premières parties contiennent la lutidine inaltérée; ensuite passe la nouvelle base qui est très peu volatile et qui est plus lourde que l'eau. 130 grammes de lutidine ont fourni 30 grammes de méthylstilbazol, et l'on a retrouvé 30 grammes de lutidine.

Le méthylstilbazol est une huile jaune, possédant une faible odeur. Cette huile est insoluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle ne se solidifie pas à -20°, et bout à 321-326°, différant en cela du stilbazol qui fond à 91°. Sa densité à 0° est 1,0717. Son chlorhydrate et son bromhydrate sont incristallisables, tandis que l'iodhydrate est en aiguilles microscopiques, fondant à 210-211°. Cet iodhydrate donne aisément un periodure très bien cristallisé. Le picrate fond à 192-193°, le chloromercure à 126-127°, le chloroplatinate à 183°, le chloraurate à 141-142°.

Le méthylstilbazol forme, avec le brome, un produit d'addition de formule $C^{14}H^{13}AzBr^2$ qui fond, après plusieurs cristallisations, à 139-140°.

Dihydrométhylstilbazol. — On l'obtient en chauffant le méthylstilbazol à 160° avec de l'acide iodhydrique fumant. Les tubes contiennent une huile noire, qui est le periodure de la nouvelle base. Elle bout à 290-295°. Sa densité à 0° est 1,0283. Son picrate fond à 154-156°, son chloroplatinate à 168°, son chloromercurate à 93-95°.

Méthylstilbazoline. — Si l'on soumet le méthylstilbazol à la réduction par le sodium et l'alcool, on le transforme en un dérivé contenant 8 atomes d'hydrogène de plus, et qui est une base pipéridique, bouillant à 286-291°. C'est une base énergique bleuissant le tournesol et donnant une nitrosamine.

Oxydation de l' α -lutidine. — Ladenburg et Roth (*Bull.*, t. 46, p. 164) ont déjà transformé l' α -lutidine en acide pyridinedicarbone à l'aide du permanganate de potassium. Cet acide est identique avec l'acide lutidique de Weidel et Hertzog. Une oxydation incomplète de l' α -lutidine doit conduire à l'acide α -méthylisonicotianique ou à l'acide γ -méthylpicolique. Or, le premier de ces acides a déjà été obtenu par Boettinger en chauffant l'acide uvitonique à 274°. L'acide γ -méthylpicolique est encore inconnu ; il n'est pas d'ailleurs sans intérêt, car il peut servir à préparer la γ -picoline.

On oxyde avec la quantité calculée de permanganate de potassium à 1,5 0/0, 5 grammes de lutidine. L'oxydation, commencée à froid, est, au bout de quelques jours, terminée à chaud. On transforme la solution neutre du sel de potassium du nouvel acide en un sel de cuivre qui se dépose en cristaux bleus. Ce sel de cuivre est lavé à l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après filtration du sulfure de cuivre et évaporation du liquide, on obtient l'acide sous forme d'une poudre faiblement soluble dans l'eau ; il cristallise dans l'alcool chaud et fond à 260°. Quand on le chauffe avec de la chaux, il donne nettement l'odeur de la picoline. Les rendements sont mauvais, parce que le sel de cuivre n'est sans doute pas précipité complètement. Cet acide est très oxydable et se transforme très facilement en acide lutidique.

Le trop faible rendement obtenu a empêché de différencier nettement le nouvel acide de celui qui est déjà connu et, par suite, d'établir avec certitude la constitution du méthylstilbazol.

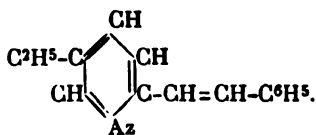
L. BV.

Sur le β '-éthyl- α -stilbazol et quelques-uns de ses dérivés ; G. PLATH (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3086). — L'auteur fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur la collidine de l'aldéhyde, qui est la β '-éthyl- α -méthylpyridine. Cette dernière est préparée en

faisant réagir une molécule de paraldéhyde sur une molécule d'aldéhyde-ammoniaque. L'opération se fait dans un autoclave à 220°. On acidifie le produit de la réaction et on l'agite avec de l'éther pour enlever les hydrocarbures qui ont pris naissance et l'excès de paraldéhyde, puis on distille quelque temps dans la vapeur d'eau. On décompose ensuite le sel par la potasse et on distille dans la vapeur d'eau avec un peu de noir animal. On sépare les bases, on les sèche et on fractionne. On obtient 58 0/0 de collidine pure passant à 174-177°.

Préparation du β-éthyl-α-stilbazol. — On chauffe 10 grammes de collidine avec 9 grammes d'aldéhyde benzoïque et 0^{gr},4 de chlorure de zinc. L'opération se fait en tube scellé à 220-222° et dure six heures. On retrouve après l'opération beaucoup de collidine inaltérée. Le contenu des 5 tubes est additionné d'acide chlorhydrique et distillé dans la vapeur d'eau pour chasser l'aldéhyde benzoïque. Puis on rend le contenu des ballons alcalin et l'on enlève la collidine par un courant de vapeur d'eau. La nouvelle base ne distille dans ces conditions que très difficilement. Néanmoins, après avoir distillé 10 litres d'eau, on obtient 5 grammes de base brute. On a finalement obtenu 32 grammes de base en partant de 50 grammes de collidine.

La nouvelle base cristallise et forme dans la liqueur distillée des rosettes de fines aiguilles. Elle fond à 58°,5 et a pour constitution :



Elle bout à 356° (corr.) sous la pression de 768^{mm},2; elle distille en abandonnant un faible résidu goudronneux. On l'obtient pure et incolore par cristallisation dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acétone. 1 centimètre cube de chloroforme dissout 1 gramme de base.

Le chlorhydrate de cette base refuse absolument de cristalliser dans l'eau; on n'obtient qu'un sirop épais, mais celui-ci, traité par la benzine chaude, cristallise par refroidissement en aiguilles incolores qui fondent à 193°. Le chloroplatinate contient 2 molécules d'eau et fond à 188° en se boursoufflant. Le chloraurate est anhydre et fond à 168°. Le chlorozincate est sous forme de petites aiguilles; il fond à 245°,5-246°. Le chloromercurate se forme par double décomposition; c'est un précipité blanc, composé de fines

aiguilles qui fondent à 196°. Le picrate fond à 208°. Le molybdate est assez soluble. Le chromate est un précipité jaune amorphe. L'iodocadmiate est un précipité jaune pulvérulent; il cristallise par refroidissement de l'eau bouillante.

Dihydro-éthylstilbazol. — On obtient ce dérivé en traitant le précédent par l'acide iodhydrique, à 160-165°, pendant deux heures. C'est une base liquide, bouillant à 316° sous la pression de 761 millimètres. Elle est très peu soluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther. Elle est neutre au tournesol.

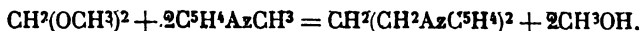
Le chlorhydrate a pu être obtenu solide, mais non cristallisé. Le chloroplatinate fond à 168°. Le chloromercurate, à 136°,5. Le picrate est en aiguilles jaunes. Le chloraurate contient une molécule d'eau de cristallisation.

β'-éthyl-α-stilbazoline. — On réduit l'éthylstilbazol par le sodium et l'alcool. On a une base liquide, incolore, bouillant à 303° et à 314° (corr.), à 761 millimètres. Elle est volatile avec la vapeur d'eau et donne un dérivé nitrosé.

Dibromure de β'-éthyl-α-stilbazol. — L'éthylstilbazol forme avec le brome un dérivé d'addition qui, après plusieurs cristallisations, fond à 127,5-128°.

L. BV.

Sur le dipicolylméthane; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3099). — L'auteur, ainsi que ses élèves (voir les mémoires précédents), ont obtenu, par l'action des aldéhydes sur les pyridines α-méthylées, des dérivés non saturés. Il a eu l'idée de tenter de condenser deux molécules de base pyridique avec une seule d'aldéhyde. Il est parti de l'α-picoline et du méthylal; la réaction est la suivante :



On chauffe des quantités proportionnelles de picoline, régénérée de son chloromercurate, avec du chlorure de zinc récemment fondu. On chauffe en tube scellé, pendant dix heures, à 280-290°. Le produit est additionné d'acide chlorhydrique et porté à l'ébullition; puis on rend alcalin et l'on distille l'excès de picoline. Le résidu est agité avec de l'éther, auquel la base est reprise par agitation avec l'acide chlorhydrique étendu. Le chlorhydrate est ensuite transformé en chloromercurate, qui se dépose sous forme d'un précipité résineux. Celui-ci est séparé par filtration, décomposé par l'hydrogène sulfuré; après une nouvelle filtration, le

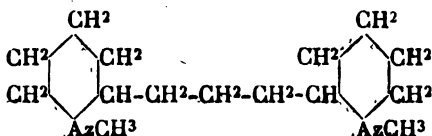
liquide obtenu est décomposé par la soude et agité avec l'éther ; on chasse celui-ci et on distille dans le vide. On obtient ainsi un liquide qui passe à une température de 193-196° sous une pression de 28 millimètres.

Le dipicolylméthane est une huile d'un jaune clair, insoluble dans l'eau et possédant une faible odeur d'allylpyridine. Il bout à 319-323° sous la pression de 760 millimètres. C'est une base biazide donnant des sels bien cristallisés.

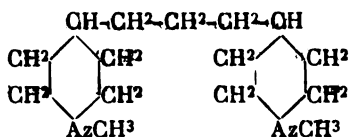
Le chlorhydrate cristallise, mais tombe rapidement en déliquescence. Le chloroplatinate, peu soluble, fond à 215°. Le chloraurate fond à 160°. Le chloromercurate est anhydre et fond à 161°. Le picrate est un précipité microcristallin ; l'iodocadmiate est en petites aiguilles, le periodure est huileux et l'iodobromonitrate résineux.

La réduction de cette base par le sodium et l'alcool donne le *dipipécolineméthane*, qui est une masse cristalline, fondant à 52-54° et bouillant à 195° sous une pression de 26 millimètres.

C'est une base forte, bisecndaire, donnant un dérivé dinitrosé. L'iodure de méthyle la transforme aisément en un dérivé diméthylé, dont le chloraurate fond à 170-171° et qui a pour constitution :



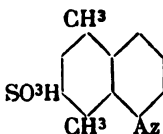
Cette base ne diffère de la spartéine que par quatre atomes d'hydrogène en plus. D'après les recherches de M. Ahrens, la tétrahydrospartéine aurait pour constitution :



Aussi l'auteur va-t-il reprendre ses recherches en partant cette fois de la γ -picoline.

L. BV.

Sur les acides p-xyloquinoléine-sulfonés ; E. NÖLTING et J. FRÜHLING (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3156). — Les auteurs ont étudié de plus près cet acide que l'un d'eux et Kohn (*Bull.*, t. 43, p. 129) avaient déjà signalé.

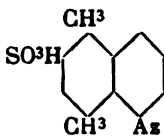
L'acide *xyloquinoléinesulfoné*

s'obtient en chauffant au bain de sable, pendant trois heures, l'acide xylylidesulfoné avec de la nitrobenzine, de l'acide sulfurique et de la glycérine. Il cristallise en prismes courts, assez difficilement solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'acide acétique étendu. Son sel de Ba est en petites aiguilles renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation. Le sel de potassium est très soluble.

En opérant avec l'acide p-xylylidine-p-sulfoné



les auteurs ont obtenu l'acide isomère :



Cet acide est plus difficilement soluble; son sel de Ba se présente sous la forme de feuillets assez solubles, renfermant tantôt 1 molécule, tantôt 2 molécules d'eau de cristallisation. Son sel de potassium est en aiguilles ou en feuillets anhydres.

Les deux acides en question fournissent, par distillation sèche avec le chlorure d'ammonium, la paraxyloquinoléine.

Celle-ci est difficilement attaquée par l'acide sulfurique fumant; les auteurs ont pu cependant, en la traitant pendant trente-six heures au bain-marie par cinq fois la quantité théorique d'acide sulfurique (à 25 0/0 d'anhydride), retirer ensuite du produit de la réaction un acide monosulfoné identique au second des acides qui viennent d'être décrits.

F. R.

Le Gérant : G. MASSON.

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU
POUR L'ANNÉE 1889.

Président :

M. BERTHELOT

Vice-Présidents :

MM. GRIMAUX.
MAQUENNE.

Secrétaires :

MM. HANRIOT.
MILLOT.

Trésorier :

M. PETIT.

MM. FRIEDEL.
SUILLIOT.

Vice-Secrétaires :

MM. VERNEUIL.
LINDET.

Archiviste :

M. ADAM.

Membres du Conseil :

MM. DE CLERMONT.
CARNOT.
ANDRÉ.
LAUTH (1).
SILVA.
A. COMBES.

MM. LE CHATELIER.
ARNAUD (2).
JOULIE.
ADRIAN.
A. GAUTIER.
SCHNEIDER (3).

Membres du Conseil non résidents :

MM. LEBEL.
ENGEL.

MM. CAZENEUVE.
HALLER.

(1) Élus pour 1889.

(2) Élus pour 1889 et 1890.

(3) Élus pour 1889, 1890 et 1891.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1).

(1889)

Siège de la Société : Rue des Grands-Augustins, 7.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE.)

MEMBRES DONATEURS (2)

Date
de
l'admission.

1868.	Silva (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1889.	Alvergnyat, 10, rue de la Sorbonne	1 part.
1880.	Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher	1 —
1880.	Chambre syndicale des produits chimiques, rue des Vosges	—
1880.	Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Hausmann	2 parts.
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	—
1880.	Compagnie de Saint-Gobain, 18, rue Bergère	1 part.
1880.	Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire . .	—
1880.	Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont	—
1880.	Desmazures, manufacturier, 47, rue de Berlin	—
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins	—
1887.	Fontaine, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	—
1880.	Gibert, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . .	—
1880.	Grenet, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis. . .	—
1880.	Guimet, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône) . .	—
1880.	Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du BULLETIN des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)*

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique, toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

Date
de
l'admission.

1880.	Gunzburg (baron Ury de), 7, rue de Tilsitt.	—
1880.	Hachette , libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain. .	—
1881.	Hentsch, Lutscher et C^e , banquiers, 20, rue Le Peletier. .	1 part.
1880.	Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord), (décédé).	—
1880.	Masson (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	—
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5 parts..
1880.	Pechiney et C^e , manufacturiers à Salindres (Gard)	1 part.
1880.	Poirrier , manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette. .	5 parts.
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple. .	1 part.
1881.	Rigaut et Dusart , 8, rue Vivienne.	—
1881.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	—
1880.	Solvay et C^e , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	—
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873.	Ador (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	André (Gustave), 9, rue Coëtlogon, Paris.
1883.	Arata (le Dr Pedro N.), professeur de chimie de l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1860.	Armand , aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier, Paris.
1873.	Aubergier , doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1860.	Bardy , 9, rue Cambon, Paris.
1863.	Baubigny , 1, rue Legoff, Paris.
1863.	Beckers , à Tuttschin (Podolie).
1886.	Bert de Lamarre , manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859.	Berthelot , sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1874.	Bordet (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868.	Bouchardat (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1867.	Bourgoin , directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tour-nelle, Paris.
1858.	Caventou (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 128, boulevard Saint-Germain, Paris.
1876. **Clin** (Dr), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, à Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, boulevard Dubouchage, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 150, boulevard Haussmann, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 23, quai Saint-Michel, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), 5, rue Sainte-Beuve, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 11 quai Conti, Paris.
1884. **Gernez** (D.), 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), 175, rue de Vaugirard, Paris.
1876. **Gorgou** (Alex.), 11, rue Guénégaud, Paris.
1881. **Grison** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau, (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois.
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1862. **Guignet**, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 36, rue du Cherche-Midi, Paris.
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1873. **Hanriot** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine, secrétaire général de la Société, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1859. **Hardy** (Dr), 90, rue de Rennes, Paris.
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (U. S. A.)
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.
1869. **Lalande** (F. de), 20, rue Desbordes-Valmore, Paris.
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêt (Alsace).
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), et 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

Date
de
l'admission.

1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, Paris.
1881. **Mackintosh** (James B.), Consolidated Gas Company, 21st street and avenue A. New-York City.
1864. **Margueritte**, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1884. **Mauméné** (E.), 31, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Besançon (Doubs).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Paris.
1885. **Montrabech** (Louis de), par Lezignan (Aude).
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (D. Thomas), laboratoire chimique à University of Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), 9, rue de Pontoise, Paris.
1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
1874. **Porter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Puteaux (Seine).
1859. **Rigout** (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 35, rue de Rome, Paris.
1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Petersbourg, Paris.
1864. **Roussille**, 40, rue Truffaut, Paris.
1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
1863. **Salet** (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.
1864. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 57, rue de Babylone, Paris.
1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
1860. **Tutschew**, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).
1858. **Vee**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, 82, boulevard Montparnasse, Paris.
1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

Date
de
l'admission.

MEMBRES RÉSIDANTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1886. **Adet** (Constant), 48, rue de Douai, Paris.
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1886. **Alard** (Eugène), 84, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1883. **Allain Lecanu**, 33, rue de Verneuil, Paris.
 1888. **Armengaud aîné**, ingénieur civil, 45, rue Saint-Sébastien, Paris.
 1886. **Arnaud**, aide naturaliste au Muséum, 57, rue Cuvier, Paris.
 1875. **Aubin**, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers, Paris.
 1888. **Auger** (V.), 19, rue Linné, Paris.
 1884. **Bailhache**, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).
 1888. **Barbot** (Ch.), ingénieur des Arts et Manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
 1888. **Barillot** (E.), 3, place de la Sorbonne, Paris.
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue Allerey, Paris-Vaugirard.
 1886. **Barruel** (Paul Numa) fils, 70, rue Allerey, Paris-Vaugirard.
 1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.
 1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dubud, Neuilly (Seine).
 1886. **Béhal** (A.), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi, Paris.
 1888. **Bellenger**, 2, rue Albouy, Paris.
 1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
 1889. **Berthiod**, pharmacien, 107, faubourg Saint-Antoine, Paris.
 1874. **Bidet**, 51, rue Lhomond, Paris.
 1886. **Bigot**, École des mines (laboratoire de M. Friedel), 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1884. **Billault**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
 1884. **Bishop**, 30, rue George-Sand, Paris.
 1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
 1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1888. **Bockairy** (M.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
 1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
 1880. **Boucheron** (H.), ingénieur, professeur à l'École centrale, 39, quai d'Orsay, Paris.
 1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
 1888. **Boullier**, pharmacien, 135 bis, boulevard Montparnasse, Paris.
 1879. **Bourgeois** (Léon), répétiteur à l'École polytechnique, 23, quai de la Tournelle, Paris.
 1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
 1889. **Bourgeois jeune et C^{ie}**, boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine.
 1888. **Boutin** (Henri de), 37, rue de Bourgogne, Paris.
 1887. **Boutzoureano**, 19, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
 1889. **Bolloré-Sohnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.

Date
de
admission.

1885. **Bouveault** (L.), 25, rue Claude-Bernard, Paris.
1876. **Boymond**, pharmacien, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1888. **Braille**, pharmacien, à l'hôpital Rothschild, boulevard Picpus, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1882. **Bruneau** (Brice), 39, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1889. **Brun** (Étienne), 13 bis, rue Berthollet, Paris.
1859. **Brunet**, 14, rue Mayet, Paris.
1886. **Bullier** (L.), 86, boulevard de Port-Royal, Paris.
1882. **Burcker** (E.), 21, rue Nicolle, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1882. **Cahours** (A.), membre de l'Institut, 40, boulevard Haussmann, Paris.
1888. **Carez** (Henri), 21, rue Pigalle, Paris.
1858. **Carlet**, 14, rue Mosnier, Paris.
1873. **Carnot**, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1874. **Casthelaz** (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1883. **Chabré** (Pierre-Camille), 47, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1888. **Chalmel**, 32, avenue Daumesnil, Paris.
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1881. **Chappuis** (J.), professeur à l'École centrale, Paris.
1888. **Charpentier**, ingénieur essayeur, à la Monnaie, 11, quai Conti, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien à l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1881. **Château** (Léon), ingénieur à la Compagnie Parisienne, 19, rue Bleue Paris.
1880. **Chautard** (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres, Paris-Vaugirard.
1885. **Chenel** (Louis), 93, quai de Valmy, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1883. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris.
1885. **Cirier**, ingénieur chimiste, 30, rue du Bac, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard d'Enfer, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1879. **Colson** (Albert), répétiteur à l'École polytechnique, 74, rue Madame, Paris.
1888. **Comar** (Léon), 82, rue de Rennes, Paris.
1883. **Combes** (Alphonse), docteur ès sciences physiques, 13, rue Leverrier, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 75, rue Claude-Bernard, Paris.
1886. **Commelin** (Ed.), 140, boulevard Pereiro, Paris.
1886. **Couturier** (François), 82, rue de Rennes, Paris.
1886. **Cousin** (Paul), 83, rue Malesherbes, Paris.
1880. **Cuau**, 88, boulevard de Courcelles, Paris.
1883. **Daguin**, 44, rue Château-Landon, Paris.
1883. **Dalmas** (de), 26, rue de Berry, Paris.

Date
de
l'admission.

1864. **Davanne**, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs, Paris.
 1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
 1881. **Defresne** (Théodore), pharmacien, 56, rue de la Verrerie, Paris.
 1884. **Defresne**, fabricant de produits chimiques, 4, quai du Marché-Neuf, Paris.
 1888. **Dehaynin** Félix), 224, rue de Rivoli, Paris.
 1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
 1874. **Delachanal**, 13, rue de Poissy, Paris.
 1885. **Delaurier**, électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
 1888. **Delizy** fils, 95, rue de Paris, à Pantin.
 1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
 1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
 1861. **Depouilly** (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.
 1888. **Deutsch** (H.), 14, avenue de Messine, Paris.
 1884. **Didier**, Dr ès sciences, 8, rue Gay-Lussac, Paris.
 1878. **Diets** (Henri), 27, rue de Sévigné, Paris.
 1888. **Dirwell**, chimiste à l'École des mines, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, Paris.
 1885. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
 1889. **Dubosc frères et Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
 1889. **Duperron**, pharmacien, 3 ter, rue des Rosiers, Paris.
 1872. **Durassier**, inspecteur de la division des combustibles de la Compagnie P.-L.-M., 24, avenue Wagram, Paris.
 1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
 1883. **Ehrmann** (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
 1888. **Eliacheff** (M^{me} Pauline), 27, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
 1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 47, rue Claude-Bernard, Paris.
 1860. **Expert-Besanzon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
 1885. **Fabre** (Ch.).
 1885. **Famel** (Pierre), chimiste au Laboratoire municipal, 86, rue de la Réunion, Paris.
 1882. **Faure**, pharmacien, 32, rue Saint-Roch, Paris.
 1880. **Fernbach** (Aug.), 54, rue Labruyère, Paris.
 1882. **Fèvre** (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, à Puteaux (Seine).
 1880. **Fievet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
 1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise).
 1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 111, boulevard du Port-Royal, Paris.
 1885. **Fouliéron**, ingénieur civil, 73, boulevard de Strasbourg, Paris.
 1889. **Fremont**, 84, rue du Cherche-Midi, Paris.
 1860. **Fremy**, membre de l'Institut, 33, rue Cuvier, Paris.
 1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
 1888. **Gatine** (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

9

Date
de
l'admission.

1868. Gautier (Arm.), membre de l'Académie de médecine, 140, boulevard d'Enfer (Quartier Stanislas), Paris.
1883. Gautier (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1887. Genvresse, 25, rue d'Ulm, Paris.
1889. Georgiau.
1888. Gillet (Albert), 23, rue Palestro, Paris.
1888. Gillet (E.), 4, rue Payenne, Paris.
1858. Girard (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. Giraud, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
1863. Godin-Duchapt, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin, Paris.
1889. Gosselin, 5, rue Maubeuge, Paris.
1881. Gossin (E.), chimiste essayeur du commerce, 17, villa du Bel-Air, Paris.
1887. Greder (Léon), 50, rue de Rome, à Paris.
1869. Grimaux (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. Grimbert, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1885. Griner (Georges), licencié ès sciences.
1874. Gundelach (Ch.), 37, rue de Paris, Asnières (Seine).
1887. Hallopeau, 124, boulevard Magenta, Paris.
1888. Hamonet (l'abbé J.), 11, rue Férou, Paris.
1886. Hatton, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1888. Hauser, à l'École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux, Paris.
1864. Hautefeuille, professeur à la Sorbonne, 5, rue Michelet, Paris.
1887. Herard (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. Herran, 27, rue Descamps, Paris.
1868. Horsin-Déon (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1877. Houdart, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1886. Hubon, inspecteur au chemin de fer de l'Est, 82, rue de Rivoli, Paris.
1859. Hulot (A.), 26, place Vendôme, Paris.
1869. Jannettaz, maître de conférences à la Faculté des sciences, 115, avenue des Gobelins, Paris.
1880. Jay (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1862. Jean (Ferd.), 133, quai Valmy, Paris.
1867. Joffre (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1884. Joffroy, 37, boulevard Ornano, Paris.
1876. Joly, maître de conférences à la Faculté des sciences, 62, rue du Bac, Paris.
1888. Joulie, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1880. Jourdain, manufacturier, place Jeanne-d'Arc, Paris.
1888. Jourdin, 3, boulevard de Belleville, Paris.
1880. Lachartre (Paul), pharmacien, 7, rue de Passy, Paris.
1880. Lacroix (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1884. Lafont, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, Paris.
1883. Lafon (Phil.), 7, rue des Saints-Pères, Paris.

Date
de
l'admission.

1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
 1886. **Lambling**, 12, rue Flatters, Paris.
 1882. **Landrin** (Édouard), 9 bis, avenue Poirier, à Saint-Mandé (Seine).
 1887. **Langlais**, 49, quai de Javel, Paris.
 1886. **Lantiez** (A.), 138, rue Lafayette, Paris.
 1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
 1878. **Lebouteux**, 32, boulevard de Courcelles, Paris.
 1889. **Lebrasseur**, 96, rue de Mirmesnil, Paris.
 1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73 rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
 1880. **Lefebvre** (Édouard), manufacturier, 13, rue de la Cerisaie, Paris.
 1886. **Lefèvre**, préparateur à l'École polytechnique, Paris.
 1888. **Lefèvre** (Camillo), interne en pharmacie, à l'hôpital Cochin, Paris.
 1888. **Leger** (E.), pharmacien à l'hôpital Beaujon, Paris.
 1864. **Lemoine**, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
 1889. **Leplay**, 104, rue Lafayette, Paris.
 1888. **Leroy**, professeur au lycée de Vanves, 4, rue Grande-Chaumière, Paris.
 1889. **Leroy** (V^e), 70, rue Montmartre, Paris.
 1881. **Leser** (Georges), 16, rue Stanislas, Paris.
 1889. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
 1888. **Levainville**, 16, rue du Parc-Royal, Paris.
 1888. **Lewy d'Abartigue** (Willy), ingénieur civil, 15, rue Portalis, Paris.
 1888. **Lextreit**, pharmacien à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
 1860. **Lhote** (L.), 223, rue du Faubourg-Saint-Honoré, square du Roule, Paris.
 1888. **Ligneris** (comte de), capitaine de cuirassiers, 240, rue de Rivoli, Paris.
 1877. **Limousin**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1882. **Lindet** (Léon), préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain, Paris.
 1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 85, rue des Saints-Pères, Paris.
 1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
 1887. **Lorin**, 5, place des Vosges, Paris.
 1883. **Longuinine**, 4, rue Mesnil, Paris.
 1859. **Luynes** (Victor de), 61, rue de Vaugirard, Paris.
 1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
 1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
 1888. **Maiche**, ingénieur électricien, 3, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1883. **Maillard**, 14, avenue des Gobelins, Paris.
 1873. **Mallard** (E.), inspecteur général des mines, professeur à l'École des mines, 11, rue de Médicis, Paris.
 1889. **Mallet**, manufacturier, 52, boulevard de la Villette, Paris.
 1881. **Maquenne** (Léon), préparateur au Muséum, 58, rue Truffaut, Paris.

Date
de
l'admission.

1885. **Marcotte** (Andre), 6, rue Dumont-d'Urville, Paris.
 1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux (Seine).
 1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
 1886. **Meillère** (G.), pharmacien des hôpitaux, hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
 1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
 1887. **Meslans** (Maurice), 63, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
 1883. **Mounier**, 107, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1880. **Milius** (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
 1870. **Millot**, 72, rue de Seine, Paris.
 1877. **Moissan** (Henri), 62, rue Claude-Bernard, Paris.
 1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
 1881. **Morin** (Charles-Édouard).
 1882. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue Bellechasse, Paris.
 1885. **Mourgues** (Louis), 16, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
 1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
 1873. **Nansouty** (Max de), secrétaire de la rédaction du *Génie civil*, 6, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
 1875. **Naudin**, 33, avenue de la Motte-Piquet, Paris.
 1889. **Nowodworsky**, 63, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1874. **Ogier** (Jules), 6, rue de Beaune, Paris.
 1883. **Olivier**, 56, rue Gay-Lussac, Paris.
 1885. **Padé**, chimiste au Laboratoire municipal, 33, avenue des Gobelins, Paris.
 1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
 1859. **Pasteur** (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
 1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Petersbourg, Paris.
 1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
 1888. **Paupelin**, chimiste, à Montreuil (Seine).
 1862. **Peligot** (Eugène), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies, 11, quai Conti, Paris.
 1887. **Petit** (P.), agrégé de l'Université, 117, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1883. **Philippi**, 100, rue de la Tour, à Passy.
 1880. **Pierron** (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures, 22, rue de Laguy, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
 1889. **Pitois** (Eugène), 16, rue Linné, Paris.
 1879. **Pomey** (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, Paris.
 1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Saint-Denis (Seine).
 1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps aux Perreux (Seine).
 1875. **Portes**, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine, Paris.
 1888. **Poulain**, 14, rue Payenne, Paris.

Date
de
l'admission.

1868. **Pouleno** (Camille), 5, rue Barbette, Paris.
 1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
 1864. **Riban** (J.), 85, rue d'Assas, Paris.
 1875. **Richet**, 15, rue de l'Université, Paris.
 1886. **Rigault**, préparateur de chimie à la Société des sciences, Paris.
 1884. **Rigoulet**, 17, rue Lacépède, Paris.
 1889. **Ringaud, Meyer et C^e**, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Belles, Paris.
 1889. **Rivière** (G.) et C^e, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Paris.
 1888. **Roccolino** (baron G. de), château d'Antouillet, par Thorry (Seine-et-Oise).
 1882. **Rocques** (Xavier), 52, rue Turbigo, Paris.
 1860. **Rommier** (Alph.), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
 1889. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 86, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
 1882. **Rousseau** (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, Paris.
 1886. **Rousseau** (Paul), 17, rue Soufflot, Paris.
 1888. **Roux** (A.), 51, rue de Dunkerque, Paris.
 1886. **Roux** (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
 1881. **Sallandrouxe** (Paul), préparateur au laboratoire de chimie de la Sorbonne, 65, place de la Mairie, à Levallois-Perret (Seine).
 1880. **Salleron**, 24, rue Pavée-au-Maraais, Paris.
 1885. **Sanglé-Ferrière**, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1883. **Sanson** (J.), 24, rue Serpente, Paris.
 1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
 1885. **Schirmer** (Eugène), préparateur au lycée Janson-de-Sailly, Paris.
 1861. **Schlœsing**, (Th.) à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay, Paris.
 1865. **Schneider** (Th.), professeur à l'École Monge, 40, rue du Four-Saint-Germain, Paris.
 1830. **Schutzenberger**, professeur au Collège de France, 63, rue Claude-Bernard, Paris.
 1883. **Sencier** (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures.
 1884. **Serracin** (Georges), 11, rue du Pont, à Suresnes.
 1885. **Serrant** (Emile), chimiste, 12, rue Bassano, Paris.
 1887. **Servat** (Francisque), 22, rue Berthollet, Paris.
 1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
 1874. **Spiral** (Paul), ingénieur chimiste au chemin de fer de Lyon, 20, boulevard Diderot, Paris.
 1888. **Taljanski** (Philippe), au Laboratoire de la Faculté de médecine, 63 bis, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1859. **Terreil** (A.), 11, rue Royer-Collard, Paris.
 1874. **Thenard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
 1876. **Theye**, ingénieur, 121, boulevard Haussmann, Paris.
 1884. **Thierry** (Maurice de), 85, rue de Rennes, Paris.
 1886. **Tissier** (Louis), 19, rue Loverrier, Paris.
 1873. **Thomas** (Charles), chimiste, 117, rue Vieille-du-Temple, Paris.

Date
de
l'admission.

1872. **Thomas** (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel, Paris.
1888. **Thomas** (René), 18, rue de Fleurus, Paris.
1884. **Tiffereau**, 130, rue du Théâtre, à Grenelle, Paris.
1886. **Tissandier** (Gaston), 19, avenue de l'Opéra, Paris.
1859. **Troost** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1883. **Trouette**, 165, rue Saint-Antoine, Paris.
1889. **Tugot** (Georges), frères couleurs et vernis, 5, rue du Renard, Paris.
1886. **Vandenbroucq** (E.), chimiste au Laboratoire municipal, 16, rue Cail, Paris.
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 153, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 34, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1889. **Vian** (G.), 17, rue d'Aumale, Paris.
1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 2, boulevard Henri IV, Paris.
1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1890. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1889. **Vlădescu**, 37, rue Claude-Bernard, Paris.
1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
1868. **Vogt** (G.), à la manufacture de Sèvres, Paris.
1887. **Voiry** (Edmond), à l'hôpital Cochin, 8, rue Thoullier, Paris.
1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
1876. **Wassermann** (M.), 17, rue de Phalsbourg, Paris.
1886. **Weissmann** (Eugène), 80, rue Taitbout, Paris.
1860. **Worms de Romilly**, 22, rue Bergère, Paris.
1872. **Wurtz** (Fr.), 64, rue Rochechouart, Paris.
1868. **Wyrouboff** (G.), 141, rue de Rennes, Paris.
1874. **Yvon**, pharmacien, 7, rue de la Feuillade, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

1876. **Akestorides** (Théagène), poste restante (Constantinople).
1861. **Alexeyeff** (P.), professeur à l'Université de Kiew (Russie).
1881. **Allary** (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, 10, place d'Auvergne, à Brest (Finistère).
1887. **Amorini** (d') (Francisco Jose), pharmacien, Foz-do-Douro, à Porto (Portugal).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes (Loire-Inférieure).

Date
de
l'admission.

1888. **André (E.)**, pharmacien, à Méru (Oise).
 1888. **Arnauvo**, 10, rue du Fort-Notre-Dame, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1872. **Arneville (H. d')**, à Arguel, par Besançon (Doubs).
 1884. **Arth (G.)**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
 1884. **Athanasesco (N.)**, licencié ès sciences, Strada Cuza Vada, Bucharest (Roumanie).
 1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
 1876. **Austen (P. Townsend)**, Box, 130, Rogers-College, New Brunswick (New Jersey, États-Unis).
 1878. **Austin (Amory)**, 55, Killy street, Boston (États-Unis).
 1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1889. **Baron**, fabricant de savons, 5, boulevard Romiau, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1887. **Barral**, professeur à la Faculté des sciences, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
 1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Paimpont, par Plélan (Ille-et-Vilaine).
 1888. **Barthe**, docteur en médecine, pharmacien aide-major de 1^{re} classe, à l'hôpital militaire de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1877. **Bayne**, Military-College, Kingston, Ontario (Canada).
 1861. **Béchamp (A.)**.
 1879. **Benjamin (Marcus)**, 15, west, 121, street, New-York (États-Unis).
 1884. **Bernad-Lendway (Dr N.-Alfred)**, directeur du Laboratoire de chimie de la Faculté de Médecine de Bucharest (Roumanie).
 1888. **Bernhard**, pharmacien, à Etrépagny (Eure).
 1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
 1886. **Biosca (Dr Placido)**, 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
 1877. **Blarez**, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux (Gironde).
 1870. **Blas**, professeur de chimie à l'Université de Louvain (Belgique).
 1889. **Boidin (Aug.)**, 16, place des Dames, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1889. **Boïtier (Édouard)**, 10, Calle de Alegria, Cordoba, Espagne.
 1889. **Boggio**, 5, rue Paul-Bert, à Saint-Étienne (Loire).
 1886. **Bolton (Carrington)**, University Club, New York City (U. S. A.).
 1868. **Bombicci (Louis)**, professeur, à Bologne (Italie).
 1889. **Boudier (L.)**, pharmacien de 1^{re} classe, à Melun (Seine-et-Marne).
 1873. **Bondonneau**, 60, rue du Vivier, à Aubervilliers (Seine).
 1880. **Bourcart (Robert)**, à la Boissière, près Genève (Suisse).
 1875. **Bourgeois (Alfred)**, chez M^{me} Félix Tissier, à Guigne-Rabutia (Seine-et-Marne).
 1886. **Bourgeois (Ed.)**, 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
 1889. **Bourgette et Fruneau**, fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes.
 1865. **Boussingault (Jos.)**, 11, quai Conti, hôtel des Monnaies, Paris.
 1880. **Bouvier (Adolphe)**, ingénieur à la direction générale du gaz, 46, rue Centrale, à Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1888. **Breton** (C.), chimiste, à la sucrerie de Dizy-le-Gros (Aisne).
 1889. **Brequin**, produits chimiques, à Ablan (Seine-et-Oise).
 1880. **Brigonnnet père**, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
 1866. **Brückner**, à Thann (Alsace).
 1880. **Bruylants** (G.), chargé de cours à la Faculté de Louvain (Belgique).
 1869. **Buchanan**, 10, Moray place, à Édimbourg (Écosse).
 1881. **Buisine**, (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1875. **Buisson**, chimiste, à Évreux (Eure).
 1888. **Burnay** (Éduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne, Portugal.
 1877. **Calderon**, au laboratoire d'analyses, 14, rese de Carreta, à Madrid (Espagne).
 1863. **Campani** (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).
 1862. **Cannizzaro** (St.), professeur à l'Université de Rome (Italie).
 1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
 1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
 1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), à la Faculté de médecine, 1, place Raspail à Lyon (Rhône).
 1876. **Chandler** (W.-H.), Bethleem, Pensylvanie (États-Unis).
 1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
 1884. **Chernikoff** (Serge), fabrique de M. Thimophée Morosoff, à Ockho-Zuevo, chemin de fer de Nijni-Novgorod (Russie).
 1889. **Claisen** (L.), Privat-Docent à l'Université, 23, Luisenstrasse, à Munich (Bavière).
 1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
 1866. **Clève** (P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
 1889. **Closel** (du), ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon (Rhône).
 1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, à Lyon (Rhône).
 1884. **Coloriano**, licencié ès sciences, Strada Pelicari Craiova (Roumanie).
 1884. **Conrad**, ingénieur chimiste, 23, Well Street, Well close Square London C. (England).
 1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
 1878. **Cossa** (Alph.), professeur à l'École d'application pour les ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
 1889. **Combiér Deschaux et Cie**, fabricants de produits chimiques, à Annonay (Ardèche).
 1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
 1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
 1885. **Courtois**, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara, à Cureghem, Bruxelles (Belgique).

Date
de
l'admission.

1862. **Crafts (J.-M.)**, professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1888. **Crevaux (H.)**, agrégé, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Davenport (Dr Bennett)**, Medical sanitary chemist Office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1879. **Debœuf**, pharmacien, à Sancoins (Cher)
1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loir).
1884. **De Lacre**, préparateur à l'Université de Louvain, à Vilvorde (Belgique).
1880. **Demole (E.)**, École de chimie, à Genève (Suisse).
1876. **Dépierre (Joseph)**, chimiste, Leipa (Bohême).
1861. **Depouilly (Charles)**, 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1880. **Desfemmes (A.)**, Chocolat, Mezatenange, Guatemala (Amérique centrale).
1869. **Desailly**, à Grandpré (Ardennes).
1877. **Destrem**, maître de conférences, 37, boulevard Henri IV, à Montpellier (Hérault).
1888. **Dias (Émilio)**, ingénieur de la Compagnie du gaz de Lisbonne, Portugal.
1889. **Doiville**, 138, rue Saint-Dizier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1886. **Domergue**, pharmacien en chef à l'hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1860. **Dony**, 237, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, à Lescure-lès-Rouen (Seine-Inférieure).
1882. **Doremus (Ch.-A.)**, professeur, Lexington Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1879. **Dorgebray (Alf.)**, chimiste, 14, calle de la Princesa, à Barcelone (Espagne).
1889. **Dubois (C.)**, fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1877. **Dumée**, pharmacien, vis-à-vis la cathédrale, à Meaux (Seine-et-Marne).
1881. **Duvilliers**.
1886. **Effront (Jean)**, Bruxelles.
1886. **Egrax (Pierre)**, chimiste, à l'usine à gaz de Lyon (Vaise).
1874. **Engel**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, membre non résidant du Conseil de la Société, à Montpellier (Hérault).
1883. **Estacio**, 60, 61, Praça P. Pedro, à Lisbonne (Portugal).
1889. **Feré** (Jules), 32, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884. **Ferreira da Silva (A.-J.)**, professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1884. **Ferreira dos Santos**, agrégé à la Faculté de médecine, 2, rua do Larayciras, à Rio de Janeiro (Brésil).
1884. **Figuiar (Albin)**, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1878. **Fletcher (Joseph)**, 13, Ushers Island, à Dublin (Irlande).

Date
de
l'admission.

1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1882. **Foubert** (R.), pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1872. **Franchimont**, professeur, à l'Université, Rapenburg, 112, à Leyde (Pays-Bas).
1885. **French Smith**, P. O. Box 3126, à Boston (États-Unie).
1878. **Frommel**, chimiste, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1882. **Frutiger** (Georges), chimiste, 6, Petite-Boissière, à Genève (Suisse).
1883. **Gall** (Henri), direction de l'usine des produits chimiques, à Villers-par-Hermes (Oise).
1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Gaul**, propriétaire, à Arcueil-Cachan (Seine).
1880. **Gayon** (U.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 56, rue de la Benange, à la Bastide, Bordeaux (Gironde).
1886. **Genth**, professeur à l'Université de Philadelphie.
1888. **Georgel** (Victor), 60, rue des Tiercelins, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la manufacture de faïences de Longwy (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Gladisz**, chimiste, à Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).
1876. **Goldschmidt** (Dr S.-A.), Colombian chemical Works, 66, Water street, 51, Front street, à Brooklyn, New York (États-Unis).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, M. D., 204, north, 36th Street, à Philadelphie.
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie à l'École des sciences, à Lincoln (Angleterre).
1888. **Grillon** (Léon), 125, rue Saint-Dizier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Grimes** (Léon), 21, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
1806. **Gros-Renaud** (Ch.), à Déville, près Rouen.
1875. **Guenex** (Émile), 10, impasse Delié, au Havre (Seine-Inférieure).
1888. **Guerrero** (Wladimir), ingénieur chimiste, à la sucrerie de San Fernando, à Storsé, près Grenade (Espagne).
1878. **Guiot** (Henri), chimiste, au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).
1868. **Guichard** (P.), chimiste, 194, avenue Louis-Blanc, à Moutières-lès-Amiens (Somme).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
1883. **Guntz**, 3, rue la Source, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1868. **Haefely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1876. **Haller** (A.), professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrierie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1885. **Harold** (Follows), ingénieur chimiste à l'École technique de Manchester.
1884. **Held** (A.), professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et C^{ie}, à Mâcon (Saône-et-Loire).
1886. **Hugouenq**, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier (Hérault).

Date
de
l'admission.

1876. **Hoff** (J.-H. van't), professeur de chimie, 61, Amstel, à Amsterdam (Hollande).
1888. **Horton**, au Laboratoire du professeur Tollens, à Goettingen (Allemagne).
1885. **Jacquemin** fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1873. **Jeanmaire**, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
1874. **Jolin** (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).
1883. **Joubert**, pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1881. **Jouisse** (Henri), d'Orléans.
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1888. **Kahlbaum**, privat-docent à l'Université de Bâle, Suisse.
1877. **Kienlen**, directeur de la soudière de Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).
1887. **Klobbe**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1866. **Kœchlin** (Camille), à Mulhouse (Alsace).
1866. **Kœchlin** (Horace), Maison Kœchlin-Baumgartner, à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1883. **Kœchlin** (Juste), 15, rue des Champs-Élysées, à Mulhouse (Alsace).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1878. **Kopp** (Ad.), 14, rue de l'Ail, à Strasbourg (Alsace).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen.
1873. **Kreiss** (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.
1888. **Lachaud**, au laboratoire des Compagnies Minérales, École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1869. **Ladenburg**, recteur de l'Université de Kiel (Prusse).
1873. **Lallemand**, à Saint-Michel-sur-Meurthe (Vosges).
1884. **Lavieville**, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Laze** (Louis), chimiste à la distillerie d'Ailly-sur-Noye (Somme).
1881. **Lebeuf** (L.), 26, route de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1886. **Lecrenier** (Adolphe), à Huy (Belgique).
1889. **Leleu** (H.), chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Mont-Bel, à Lyon (Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Lepercq** (Gaston), 104, rue Solferino, à Lille.
1888. **Lepierre** (Charles), ingénieur chimiste à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1877. **Leprince** (Maurice), pharmacien, à Bourges (Cher).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1880. **Levallois** (Albert), directeur de la station agronomique de Nice (Alpes-Maritimes).

Date
de
l'admission.

1889. **Lichtenberger** (P.), chimiste, à la Madeleine, par Saint-Nicolas-du-Port (Meurthe-et-Moselle).
1885. **Linossier**, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1883. **Lobry de Bruyn** (C.-A.), docteur ès sciences, laboratoire de chimie, à Leyde (Hollande).
1887. **Lochert** (H.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences, à Dijon (Côte-d'Or).
1887. **Louise**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1885. **Lorenz** (Daniel), ingénieur chimiste, 1123, Citron street, à Philadelphie (États-Unis).
1884. **Loviton**, chimiste, au Ministère du Commerce, à Cette (Hérault).
1886. **Lugan** (Georges), pharmacien à Orbec-en-Auge (Calvados).
1877. **Mactear**, chimiste, 2, Victoria Mansions, Westminster Londres, S. W.
1885. **Malbos** (Aimé), à Allasac (Corrèze).
1888. **Malbot**, chef des travaux chimiques à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (U. S. N. A.).
1878. **Margottet**, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1877. **Marnas**, 12, quai des Brotteaux, à Lyon (Rhône).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C^{ie}, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, à Biois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 3, rue Suchet, à Lyon (Rhône).
1888. **Maudin**, pharmacien de 1^{re} classe, 11, rue Saint-Nicolas, à Meaux (Seine-et-Marne).
1884. **Meulen** (Van der), docteur ès sciences, Hollande.
1878. **Michael** (Arthur), 14, Chestnut Street, à Boston (États-Unis).
1888. **Michaud**, à Aubervilliers (Seine).
1888. **Minguin**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Miray** (Paul), teinturier, 25, boulevard Gambetta, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Moitessier**, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier (Hérault).
1884. **Mohler**, à Obernay (Alsace).
1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Mounet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1881. **Mott** (Henry-A. junior), chimiste, 105, Water street, à New-York (États-Unis).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).

Date
de
l'admission.

1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1875. **Müller** (Paul), docteur en médecine, à Eguisheim (Alsace).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'Ecole des sciences, à Alger (Algérie).
1882. **Nantier** (Adrien), directeur de la station agronomique, à Amiens (Somme).
1873. **Nilson** (Dr F.-L.), à Stockholm (Suède).
1883. **Nimier** (Édouard), professeur de physique au lycée de Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord).
1878. **Norton** (Lewis), Institute of Technology, à Boston (États-Unis).
1872. **Ochsner de Coninck** (William), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), 63, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1887. **Palmer** (Thomas), 22, North Iron Street, à Philadelphie.
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1888. **Pellier** (Ch.), 23, place de la Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1888. **Perrier**, 21, quai d'Issy, à Issy (Seine).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Monnet et Cie, à la Plaine, près Genève (Suisse).
1883. **Perry** (Nelson W.), Auburn street, Cincinnati (États-Unis).
1883. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1884. **Peter**, chimiste, rue du Marché, à Saint-Étienne (Loire).
1877. **Peters**, 46, rue du Pont-d'Ile, à Liège (Belgique).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Arlennes).
1889. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1881. **Plimpton** (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, à Londres.
1882. **Pottier** (Charles), rédacteur du *Moniteur des produits chimiques*, 17, rue Saint-Gilles, à Paris.
1886. **Prost** (Eug.), 36, rue Mathieu-Laensberg, à Liège (Belgique).
1870. **Prud'homme** (Maurice), maison Prochoroff frères, aux Trois-Montagnes, à Moscou (Russie).
1883. **Quantin**.
1886. **Quessaud**, 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1887. **Raullin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, chargé de cours, à la Faculté des Sciences de Lyon (Rhône).
1867. **Renard** (Ch.), 25, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1883. **Renard**, 41, rue Claude-Bernard, Paris.

Date
de
l'admission.

1886. **Renard**, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue de Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Eduardo), professeur à l'Institut royal technique, à Bari-Cagliari (Italie).
1878. **Richard** (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1889. **Richards**, chemist of internal Revenue office Treasur. départment Wahington (États-Unis).
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1886. **Riosca** (Placide), 14, calle de Galiano, à la Havane.
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 32, rue Franklin, à Lyon (Rhône).
1888. **Rodriguez** (Jose Julio), professeur à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1888. **Roquette** (Francisco-Ferreira), ingénieur des mines, professeur de minéralogie à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1879. **Roset** (Henri), pharmacien, à Eutumis-en-Paramée (Ille-et-Vilaine).
1889. **Roudel et Genestout**, à Bordeaux (Gironde).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1885. **Roux** (Eugène), chimiste des Arts et Manufactures, 36, cours du Midi, à Lyon (Rhône).
1883. **Roux** (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1885. **Rupp** (Wm), chimiste, 961, 3rd Avenue, à New-York (États-Unis).
1886. **Saegui**, ingénieur civil, 27, rue des Bernardins, Paris.
1880. **Sarasin** (Ed.), 16, rue des Granges, à Genève (Suisse).
1889. **Sarles** (Émile), pharmacien, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Schmidl** fils, vernis, à Saint-Denis (Seine).
1877. **Schœn**, chimiste, 1, rue des fossés à Mulhouse.
1875. **Schuchardt** (Th.), fabricant de produits chimiques, à Gœrlitz (Allemagne).
1880. **Schulten** (de), 3, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haute-Saône).
1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1885. **Smith** (Dr E.-F.), Wittemberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).
1883. **Spring** (Walthère), 1, rue Paul Devaux, Liège (Belgique).
1887. **Storck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à Prague (Bohême).
1888. **Taillandier**, Porte Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1881. **Tiemann** (Ferd.), Königin Augusta Strasse, 50, N. W., Berlin.

Date
de
l'admission.

1886. **Thibaut**, docteur médecin, chef des travaux chimiques de la Faculté, Lille (Nord).
1884. **Thomas (B.) Evans**, au laboratoire de chimie de l'Université d'Erlangen (Bavière).
1868. **Tollens (Bernh.)**, professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1872. **Tommasi (Donato)**, 44, rue de Rennes, Paris.
1885. **Tonarelli**, censeur au lycée de Périgueux (Dordogne).
1881. **Tonnéle (Théodore)**, chimiste, 48, east, 68th Street, à New-York (États-Unis).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière, Solvay et C^o, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Trillat**, chimiste, Pont-de-Beauvoisin (Isère).
1877. **Turpin**, société de Panclastite, 56, rue de la Victoire, Paris.
1876. **Varenne (Eug.)**, 53, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin (Lucien)**, pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).
1880. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1885. **Vercruysse (Jules)**, 2, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1880. **Vernon (Antonin)**, usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1887. **Viard (Georges)**, professeur au Lycée, 25, rue Clément, à Bordeaux (Gironde).
1874. **Vignon (Léo)**, sous-directeur à la Faculté des Sciences, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).
1888. **Ville (Jules)**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1877. **Wenda**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1888. **Werner (Eugène)**, Université d'Odessa, à Odessa (Russie).
1877. **Wilde (P. de)**, professeur à l'École royale militaire, 82, rue Marcelis, à Bruxelles (Belgique).
1886. **Willey (Thomas)**, Chemist, Girard College, Consultory and Analytical (Philadelphie).
1884. **Windham (Dustan)**, 5, Magdalen Oxford University Museum (Oxford).
1883. **Winssinger (Camille)**, ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1881. **Wiogorowski**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, east, 25th street, à New York (États-Unis).
1883. **Zaboudski (C.)**, capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Petersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 154, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
1883. **Zuber (Eugène)**, à Rixheim, par Mulhouse (Alsace).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Séance de Chimie industrielle.

SÉANCE DU 5 AVRIL 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DUBOIS, DEFRESNE, DELVAL et PASCALIS, COMBIER et DESCHAUX, RINGAUD et MEYER, ROUHIER, BOURGETTE et FRUNEAU, AULAGNE, ROUSSEAU (Paul), BARON, DUBOSC et SUBERT, SCHMIDT, LEROY, BERTHOD, CLAUDON, BOCQUILLON, CLAISEN, A. ROQUES

Sont proposés pour devenir membres

M. BLOCHE (Albert), ingénieur, 37, rue Godot-de-Mauroy, présenté par MM. CARNOT et BARDY ;

M. LOCKER (M.), usine du Tremblay, à Creil, présenté par MM. DE BECCHI et VLASTO ;

M. ENOCK MATHER, 57, Station Road, Mashbrough Rotherham Yorks, présenté par MM. DE BECCHI et VLASTO ;

M. DUPERRON, 3 ter, rue des Rosiers, à Paris, présenté par le président de la chambre syndicale et M. GILLET ;

M. MOURRUT, 46, rue du Landy, à Saint-Ouen, présenté par le président de la chambre syndicale et M. ADRIAN ;

M. THÉVENOT, pharmacien à Dijon, présenté par le président de la chambre syndicale et M. FRIEDEL ;

M. DE LA COUX, 8, rue de Bretagne, à Asnières, présenté par le président de la chambre syndicale et M. FRIEDEL ;

MM. GIGODOT et LAPRÉVOTÉ, 3, rue de Béarn, à Lyon, présentés par le président de la chambre syndicale et M. FRIEDEL ;

M. KOCK (J.), à la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, usine du Tremblay, à Creil ;

M. DELAUX, 17, rue de Constantine, à Amiens, présenté par le président de la Chambre syndicale et M. FRIEDEL.

M. JOFFRE rend compte de la suite de ses expériences sur l'altération des matières colorantes fixées aux tissus. Il a reconnu que la lumière ne les détruit généralement pas lorsqu'on a soin d'éviter l'action oxydante de l'air. Toutefois, les teintures au bleu de Prusse, au curcuma et à l'acide picrique sont altérées même en dehors de l'action de l'air.

Il a ensuite étudié l'action préservatrice que peuvent exercer les apprêts sur ces matières colorantes. Cette action est nulle quand on emploie les apprêts actuellement en usage dans l'industrie.

M. SUILLIOT indique les principales matières premières employées actuellement pour la fabrication du borax. Ce sont : le tinkal de l'Inde, l'acide borique de Toscane, la boronatrocalcite du Chili, les borax natifs de la Nevada (Californie) et le borate de chaux de l'Asie mineure, découvert par Desmazes qui, en 1869, en fit une industrie française ; enfin la boracite que l'on trouve en petite quantité dans les mines de Stassfurth.

Le borate de chaux d'Asie mineure, traité par l'acide chlorhydrique, donnait de l'acide borique que l'on convertissait en acide borique par addition de la quantité voulue de carbonate de sodium. Il représente les trois quarts de la production européenne.

Traité directement par le carbonate de sodium, le borate de chaux donne du carbonate de chaux et du borate neutre de sodium. M. Suilliot eut l'idée de séparer l'excès de soude au moyen d'un courant d'acide carbonique. Toutefois cette réaction, qui donnait de bons résultats dans le laboratoire, échoua lorsqu'on voulut l'appliquer industriellement à de grandes masses de liquide. M. David, chimiste à l'usine de M. Suilliot et aujourd'hui manufacturier à Arcueil, reconnut que l'action ne s'accomplissait qu'à une température inférieure à 40°. Ainsi complété, ce procédé permet d'obtenir le borax avec un prix de revient inférieur au procédé à l'acide chlorhydrique.

SÉANCE DU 12 AVRIL 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres de la Société :

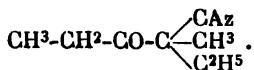
MM. A. BLOCHE, M. LOCKER, ENOCH MATHIER, DUPERRON, MOURRUT, THÉVENOT, DE LA COUX, GIGODOT et LAPRÉVOTÉ, KOCK, DELAUX.

Est proposé pour devenir membre :

M. J. DE BOISSIEU, ingénieur civil des mines, 2, quai de la Guillotière, à Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et P. DE BOISSIEU.

M. BOUVEAULT présente, au nom de M. HANRIOT et au sien, un travail sur les produits qui se forment dans l'action du sodium sur l'acétonitrile, puis réaction des iodures alcooliques sur les dérivés sodés qui prennent naissance.

Les auteurs ont étudié le dédoublement de ces composés par l'acide chlorhydrique à 140°; ils ont obtenu le diéthylcarbonyle et l'éthylisopropylcarbonyle. Cette réaction peut être généralisée pour la préparation des acétones contenant au moins un groupe éthylique. La formation de ces composés les a conduits à modifier les formules qu'ils avaient précédemment adoptées pour le dérivé sodé et ses dérivés alcoylés. Ainsi ils représentent le composé éthylé par la formule



On voit que ces composés sont des nitriles des acides acétyl-acétiques substitués. Ainsi le premier terme de la série s'unit avec les amines aromatiques en donnant des quinoléines; ils décrivent les composés obtenus avec l'aniline et la naphtylamine.

M. CARNOT présente une note sur la formation du peroxyde de cobalt au moyen de l'eau oxygénée, et indique comment cette réaction peut être utilisée pour le dosage du cobalt.

M. OSMOND présente, de la part de M. Racine, un avertisseur d'asphyxie : une mèche de fulmi-coton imprégnée de noir de platine s'enflamme dans l'air qui contient de l'oxyde de carbone. On conçoit que l'on puisse mettre en mouvement, par la rupture de la mèche, un appareil électrique ou un réveil-matin. Cet appareil est principalement destiné aux appartements où l'on emploie les poêles mobiles.

Sur le désir de M. Jungfleisch, empêché d'assister à la séance, M. FRIEDEL fait part à la Société d'une communication qui lui a été faite par ce savant relativement aux acides camphoriques. M. Jungfleisch a fait voir, il y a longtemps, que l'action de la chaleur transforme l'acide camphorique droit en un mélange d'où l'on peut extraire un acide camphorique gauche. Occupé depuis de l'étude de cette transformation, il a déterminé avec soin, à diverses températures, les solubilités de l'acide camphorique droit,

de l'acide camphorique gauche et de l'acide mésocamphorique de Wreden, qui sont très différentes entre elles. Il a fait voir à M. Friedel les courbes de solubilité construites pour ces trois corps et de beaux cristaux d'un acide gauche identique avec celui dont M. Friedel a indiqué à la Société la production par le dédoublement de l'acide mésocamphorique. Il a été retardé dans son travail par l'intention où il était de comparer la solubilité de l'acide gauche provenant de l'oxydation du camphre de matricaire, dont il est parvenu enfin à se procurer une notable quantité.

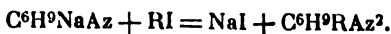
M. Friedel exprime son regret que des recherches commencées dans une toute autre direction l'aient conduit bien involontairement dans le champ où travaillait son savant collègue, qui serait arrivé sans doute, en poursuivant ses expériences, aux mêmes résultats que lui.

M. BOUCHARDAT a rencontré de même dans les bornéols dérivant de l'essence de térébenthine au moins deux variétés actives différant par leurs points d'ébullition et leurs solubilités.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

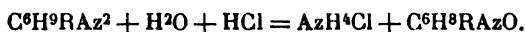
N° 57. — Action du sodium sur le cyanure d'éthyle; par MM. M. HANRIOT et L. BOUVEAULT.

Nous avons décrit dans un mémoire antérieur [*Bull.* (3), t. 1, p. 170] le dérivé sodé que donne le nitrile propionique quand on traite par le sodium sa solution dans l'éther absolu et froid. L'instabilité de ce composé nous a conduits à le transformer en dérivés alcoylés par l'action des iodures alcooliques, pour en élucider la constitution. Nous avons montré, au moyen de cette méthode, que ce composé était un mélange du dérivé α sodé, donnant par les iodures alcooliques la suite des nitriles gras α substitués, et d'un dérivé sodé polymérisé fournissant, dans les mêmes conditions, des corps dérivant de deux molécules de propionitrile.



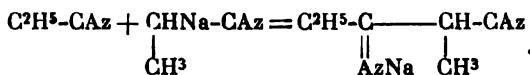
Ces corps, eux-mêmes, traités par l'acide chlorhydrique concen-

tré et froid, échangent un groupe AzH pour un atome d'oxygène.

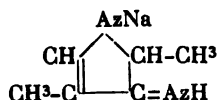


Nous avons décrit les dérivés méthylé et éthylé correspondants:

Depuis, M. de Meyer, en traitant le même dérivé sodé par l'eau, a obtenu les homologues inférieurs de nos deux séries de corps, et a représenté la formation du dérivé sodé polymérisé par le schéma suivant [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 342] :



Nous avons fait remarquer, dans le mémoire précédent, que la formule de ce dérivé sodé conduisait à admettre comme identiques nos divers dérivés alcoylés, très différents entre eux et possédant des hydrazones différents; aussi avons-nous rejeté la formule de M. de Meyer en proposant une autre schéma



qui s'accordait avec les faits connus jusqu'alors.

Depuis, M. de Meyer a contesté nos formules et maintenu les siennes, sans répondre à notre objection.

Dans l'intention d'élucider ces constitutions nous avons traité les corps $C^7H^{11}AzO$ et $C^8H^{13}AzO$ que nous avons obtenus par l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés à la température de 140-150°; leur homologue inférieur, obtenu par M. de Meyer, s'était transformé dans les mêmes conditions en chlorhydrate d'ammoniaque et diéthylcarbonyle. D'après les formules de constitution que nous avons proposées pour ces deux corps, nous devions obtenir le même diéthylcarbonyle et du chlorhydrate de méthylamine ou d'éthylamine. Le résultat a été entièrement contraire à notre attente, et nous avons obtenu des dérivés de substitution du diéthylcarbonyle et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Action sur $C^7H^{11}AzO$. — Nous avons remarqué à l'ouverture des tubes une très forte pression d'acide carbonique; de plus, il s'était formé un dépôt abondant de chlorhydrate d'ammoniaque. Le contenu des tubes a été épuisé à l'éther à plusieurs reprises, puis l'éther lavé à la potasse étendue, séché sur le chlorure de calcium et distillé. Quand l'éther est chassé, il reste un liquide d'odeur très agréable que l'on soumet à la rectification dans un petit appareil à

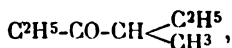
boules; nous avons obtenu un produit bouillant à 113,5-114° que nous avons pu facilement identifier avec l'*éthylisopropylcarbonyle*.

$C^6H^8-CO-CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$		$C^8H^{10}O$.
C.....	71.6	72
H	12.2	12
Densité de vapeur.....	98.4 et 102.7	100

Action sur $C^8H^{13}AzO$. — Tandis que la décomposition du corps précédent est presque quantitative par cette méthode, les deux tiers seulement du corps bouillant à 195° sont décomposés. Il y a encore une forte pression d'acide carbonique et un abondant précipité cristallin de chlorhydrate d'ammoniaque. Nous avons extrait du contenu des tubes, par la méthode que nous venons d'exposer plus haut, un liquide d'odeur très agréable et très voisine de celle du précédent, bouillant à 134-135°, et dont la composition répond à la formule $C^7H^{14}O$.

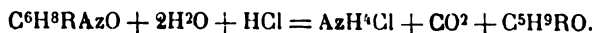
		$C^7H^{14}O$.
C.....	73.68	73.51
H	12.2	12.5

Ce liquide constitue une acétone nouvelle à laquelle nous avons donné par analogie la constitution :



c'est l'*éthyl α butylcarbonyle*.

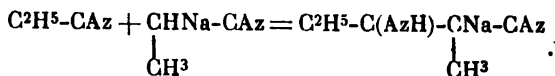
Dans les deux cas, la réaction de l'acide chlorhydrique peut être représentée par l'équation :



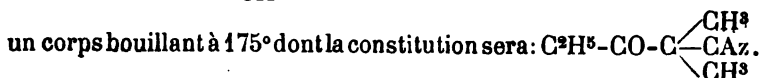
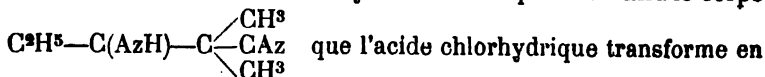
Ce mode d'hydratation nous force à rejeter la formule que nous avons proposée et, en général, toute formule dans laquelle le sodium serait attaché à l'azote. Il est certain que le sodium doit être lié à l'atome de carbone qui, dans l'acétone, est attaché au groupe alcoylé nouvellement introduit dans la molécule. Cela s'accorde parfaitement avec ce fait que dans le dérivé sodé non polymérisé, le sodium est précisément lié à ce même atome de carbone (1).

(1) Nous rappelons à ce propos que c'est nous qui avons établi l'existence et la constitution du dérivé sodé par la formation d'un valéronitrile (*Bull.*, t. 49, p. 252). M. de Meyer est arrivé plus tard au même résultat par l'action du chlorocarbonate d'éthyle [*Journ. prakt. Ch.* (27), t. 38, p. 342].

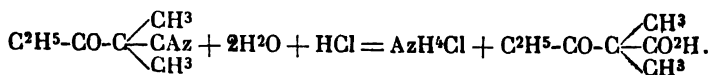
Les faits nouvellement observés nous permettent de représenter la formation du dérivé sodé polymérisé par l'équation :



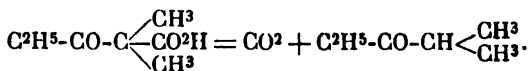
L'action de l'iodure de méthyle sur ce composé fournira le corps



On se rend aisément compte de l'hydratation de ce produit :



Or, comme les acides α acétoniques sont instables, ce corps se dédouble.



L'action de l'iodure d'éthyle se trouve expliquée de la même manière.

On voit donc que nos deux produits sont bien les homologues supérieurs de celui que M. de Meyer a décrit le premier et auquel il a donné pour formule $\text{C}^2\text{H}^5\text{-CO-CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{CAz} \\ \text{CH}^3 \end{array}$. L'atome d'hydrogène

qui est substitué est celui du groupe CH. Or, cet atome d'hydrogène placé entre un groupe carbonyle et un groupe CAz doit avoir des propriétés fortement électronégatives. C'est ce qui a lieu, en effet: le méthylate de sodium le transforme en un dérivé sodé cristallisé en fines aiguilles que l'action de l'iodure de méthyle transforme en notre corps bouillant à 175°.

Cet α -propionyl-propionitrile est le nitrile d'un acide homologue de l'acide acétylacétique; dans le but de confirmer cette formule, nous avons songé à lui appliquer quelques-unes des réactions de l'éther acétylacétique.

On sait que ce composé s'unit avec les amines aromatiques en donnant des chaînes fermées avec l'élimination d'alcool et d'eau.

Dans les réactions que nous avons obtenues, une modification analogue a lieu; seulement l'azote reste dans la molécule à l'état d'amidogène.

Action de l'aniline. — L'on fait bouillir au réfrigérant ascendant un mélange d'aniline et d' α -propionyl-propionitrile, il y a élimination d'eau et formation d'un produit de condensation. Si l'on distille, il passe d'abord une partie des produits primitifs inaltérés, puis une huile alcaline qui bout à 316°. Cette huile a abandonné, au bout de quelque temps, des cristaux qui n'ont pas encore été analysés, mais qui semblent devoir être le même corps; ils fondent à 53°. Quant au liquide huileux, il possède une composition qui s'accorde avec l'hypothèse d'une *amidométhyléthylquinoléine*.

		C ¹⁴ H ¹⁴ As ⁴ .
Az.....	14.90	15.05

Il fournit un chlorhydrate, très-bien cristallisé, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool; l'éther le précipite de sa solution alcoolique.

Le chloroplatinate est jaune et entièrement soluble dans l'eau. L'aniline n'agit ni sur le corps bouillant à 175°, ni sur son homologue supérieur.

Action de l' α -naphtylamine. — Dans les mêmes conditions, l' α -naphtylamine fournit une huile bouillant à 425-430°, qui ne tarde pas à se solidifier. Après recristallisation dans l'alcool, elle se présente sous forme de très beaux cristaux fondant à 70°. Leur composition correspond à celle d'une *amidométhyléthyl- α -naphtoquinoléine*.

		C ¹⁴ H ¹⁴ As ⁴ .
C.....	81.25	81.36
H.....	6.65	6.77
Az.....	11.53	11.86

L' α -naphtylamine n'agit ni sur le corps bouillant à 175°, ni sur son homologue supérieur.

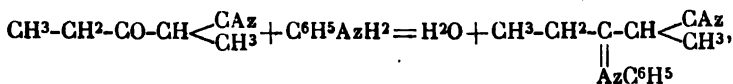
Action de la phénylhydrazine. — Nous avons décrit dans notre premier mémoire les hydrazones correspondant à nos composés, mais nous avons été fort surpris de constater que celles des deux homologues supérieurs s'étaient rapidement altérées, tandis que celle de l' α -propionylpropionitrile était restée sans décomposition. D'après les analogies mises en évidence par les relations que nous venons d'établir, il était vraisemblable qu'elle s'était transformée en un dérivé du pyrazol. Cette transformation est isomérique et ne modifie en rien sa composition; ainsi nous avons pu constater que ce corps distillait au-dessus de 300° sans la moindre décomposition et était une base se combinant à l'acide acétique étendu. Elle fond à 81°.

La transformation de l' α -propionylpropionitrile en chaîne fermée se fait aux dépens de l'atome d'hydrogène qui, dans les homologues supérieurs, est remplacé par un radical alcoolique. On conçoit donc comment cette transformation n'a pu se faire pour les homologues supérieurs.

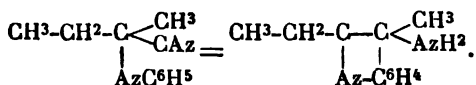
C'est là une nouvelle vérification des formules que nous proposons; elle nous permet de prévoir des combinaisons avec les diverses amines aromatiques (toluylène-diamine, benzidine, diphenylène, etc.), donnant une série de dérivés semblables à celles que fournissent l'éther acétylacétique et l'acétylacétone, mais donnant naissance à des corps amidés.

Nous comptons, dans une prochaine communication, décrire un certain nombre de ces composés et leurs dérivés immédiats.

La condensation des amines aromatiques avec le propionylpropionitrile peut s'effectuer de plusieurs façons. Vraisemblablement, il se fait d'abord une sorte d'anilide avec départ d'une molécule d'eau. Ainsi on représenterait la réaction par l'équation :



puis il y a transposition moléculaire et la chaîne se ferme.



Il est toutefois à remarquer que l'anilide et la quinoléine qui représentent les deux phases de la réaction, sont isomères et ne peuvent être différenciées par l'analyse. Ces deux composés semblent pouvoir être isolés tous deux. Ainsi, le produit de condensation avec l'aniline que nous décrivons plus haut, traité en tubes scellés par l'acide chlorhydrique à 150°, se dédouble en donnant du chlorhydrate d'aniline; c'est donc probablement l'anilide; au contraire, la naphtoquinoléine, que nous avons décrite, résiste à l'action de l'acide chlorhydrique et doit être envisagée comme une véritable quinoléine.

58. — Sur la résistance à la lumière des matières colorantes fixées aux tissus; par M. Jules JOFFRE.

Dans une précédente communication j'ai rendu compte de recherches ayant pour but d'étudier l'action de la lumière sur les matières colorantes fixées aux tissus.

Dans ces premières recherches j'avais surtout envisagé la question au point de vue pratique de la teinture.

J'ai cherché par de nouvelles expériences à examiner la question sous une nouvelle face et à étudier l'influence de l'oxygène dans cette action.

Il résulte de recherches déjà fort anciennes faites par Chevreul, qu'il n'y a pas de décoloration lorsque les étoffes teintes sont exposées, dans le vide, à l'action de la lumière, du moins la plupart des matières colorantes se comportent ainsi ; car il est indiqué certaines exceptions, comme le curcuma et le bleu de Prusse.

J'ai refait des expériences analogues, mais en modifiant un peu la manière d'opérer et en agissant sur de nouvelles matières colorantes, surtout sur celles extraites du goudron de houille, qui n'étaient pas encore connues lors de ces anciennes recherches qui datent de 1837.

Au lieu de faire agir la lumière sur des tissus placés dans le vide, j'ai opéré dans le gaz azote. Je place les tissus dans des tubes de verre, puis j'ajoute de l'acide pyrogallique et de la potasse, et je scelle à la lampe. Je laisse un certain temps dans l'obscurité pour que l'oxygène ait le temps de s'absorber et j'expose ensuite au soleil.

Dans ces conditions, un grand nombre de matières colorantes restent inaltérées.

Les nuances obtenues avec la cyanine, entre autres, présentent le résultat le plus tranché. Tandis qu'elles disparaissent en quelques heures d'exposition au soleil, quand elles sont dans l'air, elles conservent, au contraire, toute leur intensité en l'absence de l'oxygène.

J'ai cependant constaté que les nuances obtenues par l'acide picrique étaient altérées en l'absence de l'oxygène et viraient à l'orangé comme dans l'air.

La nécessité de la présence de l'oxygène pour qu'il y ait action de la lumière n'est donc pas d'une généralité absolue.

On peut d'ailleurs modifier la manière d'opérer et simplement empêcher l'action de l'oxygène de l'air en englobant le tissu à expérimenter dans de la paraffine bien translucide.

On peut même arriver à un résultat en recouvrant les tissus de gomme arabique.

Toutes les substances qui interceptent plus ou moins le contact de l'oxygène de l'air, concourent donc à rendre les matières colorantes fixées aux tissus plus résistantes à l'action de la lumière.

Une fois entré dans cet ordre d'idées, j'ai pensé qu'il serait inté-

ressant d'étudier l'action préservatrice des diverses matières qui sont employées, ou pourraient être employées dans les apprêts.

Sans doute l'apprêt ne doit pas rester d'une manière constante sur le tissu. Il est destiné à disparaître après les premiers temps de l'usage. Mais si en l'employant dans certaines conditions on pouvait préserver les teintures de l'action de la lumière pendant quelque temps, ce serait toujours un résultat, sans doute bien minime, mais qui pourrait néanmoins présenter un certain intérêt.

J'ai donc cherché à étudier l'action préservatrice de l'albumine du blanc d'œuf, de la gélatine, de la gomme adragante, de l'empois d'amidon et de celui de féculé. Je les ai essayés sur des tissus de coton, ce genre d'étoffe recevant des apprêts où entrent certaines de ces substances.

En employant ces substances aussi épaisses que possible, sans toutefois empêcher la translucidité, on arrive à des résultats assez marqués avec l'albumine et la gélatine, et à des résultats encore sensibles avec les empois d'amidon et de féculé et la gomme adragante.

Mais lorsque l'on passe de ces dissolutions concentrées et de ces empois épais aux formules d'apprêts en usage dans l'industrie, on arrive alors à avoir, à la surface des étoffes, des couches beaucoup trop faibles pour qu'elles empêchent les tissus de subir le contact de l'oxygène de l'air, et on n'a plus alors d'effet utile pour empêcher l'action de la lumière.

Il n'y a pas à chercher à modifier d'une manière importante les formules des apprêts en usage, car le but essentiel de l'apprêt est de donner à l'étoffe un toucher et un brillant recherchés par les acheteurs et qui ne serait plus les mêmes si on changeait d'une manière notable la composition des apprêts.

Les apprêts ne semblent donc pas être un moyen, du moins d'une manière pratique, de préserver les étoffes teintes de l'action de la lumière.

**N° 59. — Note sur un système d'avertisseur d'asphyxie
par l'oxyde de carbone; par M. RACINE.**

On connaît depuis longtemps les effets délétères de l'oxyde de carbone. Les expériences de Claude Bernard et de Leblanc ont déjà démontré que l'oxyde de carbone, même mélangé d'une grande quantité d'air, provoque encore l'asphyxie des animaux à sang chaud. Les accidents mortels survenant de temps à autre ont instruit le public du danger que présente la respiration de ce gaz ;

mais c'est surtout depuis l'apparition des nouveaux systèmes de chauffage dits poêles mobiles, que les intoxications aiguës et chroniques sont devenues le plus fréquentes, et les victimes de l'oxyde de carbone s'enregistrent par dizaines dans la statistique ; on a vu des cas d'asphyxie se produire non seulement dans les appartements mêmes où se trouvaient des poêles mobiles, mais souvent dans d'autres y attenants et qui ne communiquaient entre eux que par le tuyau commun de leurs cheminées.

Cependant, malgré tout le danger que présente l'emploi des poêles mobiles, dont l'économie est motivée par une combustion avec faible accès d'air et qui présentent, par cela même, une condition de plus de la production continuelle de l'oxyde de carbone, leur emploi tend à se généraliser de plus en plus.

Le danger de ces systèmes de chauffage est encore aggravé par ce fait que l'oxyde de carbone provenant de ces poêles n'est presque jamais accompagné des vapeurs qui rendent sensible à l'odorat la présence de l'oxyde de carbone, lorsqu'il pénètre dans une chambre par refoulement d'une simple cheminée, ou dans la combustion, à l'air, de charbon de bois ou de coke.

En tenant compte de ce fait que, malgré les avis les plus autorisés sur les dangers de leur emploi, les poêles mobiles sont entrés et paraissent se maintenir dans la faveur du public, étant donné d'ailleurs que les accidents d'asphyxie par l'oxyde de carbone peuvent se produire indépendamment du système de chauffage, je me suis appliqué à la recherche d'un *avertisseur* qui, placé dans un endroit clos, y révélât la présence de ce gaz toxique.

Le principe de l'appareil auquel je me suis arrêté, est fondé sur la propriété qu'a le noir de platine d'absorber l'oxyde de carbone, absorption qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur :

Dans le circuit d'un courant électrique, on intercale deux languettes métalliques superposées à plat, de manière à se toucher et fermer le circuit. Une tige recourbée est dressée près de ces deux languettes et son extrémité se trouve à une certaine distance et immédiatement au-dessus du bout de la languette supérieure. Un fil combustible est attaché, d'une part, à l'extrémité libre de la tige et, d'autre part, au bout libre de la languette supérieure. Ce fil qui sert à éloigner les deux languettes est entouré d'une gaine de mousseline contenant un morceau de coton-poudre saupoudré du noir de platine. La présence dans l'air ambiant de l'oxyde de carbone provoque la combustion du fil, et la languette supérieure, n'étant plus retenue par celui-ci, vient toucher la languette infé-

rieure, ce qui établit le courant et met en mouvement une sonnerie placée dans son circuit.

Expériences.

I. — En approchant une mèche de fulmi-coton trempée de noir de platine d'un tube à essai contenant au-dessus de l'eau 1 centimètre cube d'oxyde de carbone, l'inflammation se produit dans quelques secondes.

II. — 1 centimètre cube d'oxyde de carbone mélangé avec vingt-cinq fois son volume d'air humide enflamme la mèche immédiatement.

III. — La mèche mentionnée est plongée dans un ballon de deux litres de capacité contenant 1950 centimètres cubes d'air et 50 centimètres cubes d'oxyde de carbone : l'inflammation se produit dans quelques minutes.

IV. — La mèche est plongée dans un ballon contenant 1985 centimètres cubes d'air et 15 centimètres cubes d'oxyde de carbone ($3/4$ 0/0) : l'inflammation se produit au bout de quelques minutes. Cette dernière expérience a été répétée plusieurs fois, mais *pas toujours* avec le même succès.

V. — J'ai placé un poêle de Choubersky chauffé à l'anthracite dans une pièce d'une capacité de 37 mètres cubes. Le tuyau du poêle était engagé dans une cheminée et le tuyau de cette dernière bouché. Sur la cheminée, d'une hauteur de 1^m,25, était disposé un appareil avertisseur. Un second avertisseur était pendu au milieu du plafond de la chambre. A l'autre bout de la chambre, sur une table, en face de la cheminée (3^m,50 de distance), était placée une cage à double fond, dont le plancher supérieur, hérissé de pointes, repose au centre sur un ressort sensible au poids de 15 grammes. Lorsque ce plancher supérieur reçoit un poids de 0,015, il vient toucher le plancher inférieur et ferme le circuit d'un courant électrique actionnant une sonnerie. Un pinson vivant était enfermé dans la cage. Au bout de deux heures, la sonnerie m'a averti de la mort de l'oiseau tombé asphyxié sur le plancher mobile. Une heure et demie après la mort de l'oiseau, la sonnerie de l'appareil placé sur la cheminée était mise en marche à son tour par l'inflammation du fil entouré de fulmicoton saupoudré de noir de platine. En entrant dans la chambre de l'expérience, à l'appel de la sonnerie, j'ai pu rester quelques minutes sans être incommodé.

VI. — Dans la même cheminée, avec son tuyau bouché, j'ai fait

brûler un brasier de charbon de bois placé au fond et à droite ; de l'autre côté de la cheminée et à gauche, était placé un avertisseur ; le devant de la cheminée était à moitié fermé par une plaque en tôle. Au bout d'une demi-heure, la sonnerie se fit entendre.

VII. — Un brasier au charbon brûle dans la cheminée qui est fermée par une plaque Choubersky. J'approche l'appareil à une fente de la plaque, et la sonnerie se met en marche au bout de quelques minutes.

Conclusions. — Je crois pouvoir tirer, des expériences ci-dessus citées, les conclusions suivantes :

1° L'avertisseur au noir de platine peut rendre de grands services dans l'économie domestique, en prévenant les *accidents graves* produits par l'oxyde de carbone.

2° L'avertisseur à l'oiseau est supérieur par sa sensibilité à l'avertisseur au platine, et son emploi nous préservera non seulement des accidents *graves*, mais aussi de toute sorte d'intoxication par l'oxyde de carbone.

Ajoutons, en terminant, que l'avertisseur au platine revêtu d'une cage en toile métallique, sert en même temps comme avertisseur pour les fuites du gaz d'éclairage.

N° 60. — Sur la transformation du nitrocamphre en nitrosocamphre ; par M. P. CAZENEUVE.

Les dérivés nitrosés se forment ordinairement soit par l'attaque avec l'acide nitreux, soit par l'intervention du chlorure de nitrosyle, soit par double décomposition avec les nitrites. Il n'y a pas d'exemples en chimie de dérivés nitrosés formés par réduction aux dépens des dérivés nitrés. Ces actions réductives déterminent généralement des soudures avec formation de composés azoïques tels que l'azoxybenzol dérivé de la nitrobenzine.

Nous sommes précisément parvenu à transformer le nitrocamphre en nitrosocamphre sous une influence réductrice directe, en chauffant du camphre chloronitré au sein de l'alcool aqueux avec du cuivre précipité par le zinc. Le protochlorure de cuivre formé tout d'abord et le concours de l'hydrogène assurent la réduction.

Voici les conditions expérimentales qui ont permis de réaliser cette transformation :

On suit la méthode que nous avons indiquée pour préparer le nitrocamphre, en modifiant la fin de l'opération. On fait bouillir une demi-heure 300 grammes de camphre chloronitré au sein de 1,500 grammes alcool à 93° en présence du zinc-cuivre obtenu en mettant une solution de 100 grammes sulfate de cuivre en con-

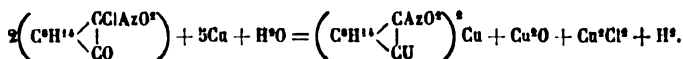
tact avec 600 grammes grenaille de zinc. On filtre et on distille presque à siccité. Il se forme un dépôt verdâtre par le refroidissement, qu'on recueille et qu'on lave à l'alcool froid. On a ainsi un mélange de nitrosocampbre et d'oxychlorure de cuivre. On met la matière en suspension dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique, et on chauffe. Tout le cuivre passe à l'état de chlorure de cuivre soluble. Il reste une matière d'une grande blancheur qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 93° bouillant et qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. On obtient ainsi de petites paillettes blanches qui ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

Pour substance employée	0,1723
CO ²	0,4195
H ² O	0,1300
Substance employée, 1 ^{re} expérience.....	0,214
— 2 ^e expérience.....	0,4585
Azote, 1 ^{re} expérience.....	0,163682
— 2 ^e expérience.....	0,0851736

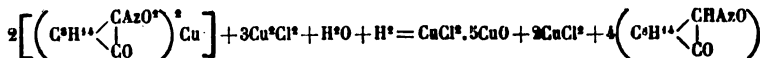
Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ (AzO).O.
C.....	66.40	"	"	66.29
H.....	8.38	"	"	8.28
Az.....	"	7.64	7.67	7.73

Le campbre nitrosé a dû se former d'après les équations suivantes :



L'eau est nécessaire : la réaction n'a pas lieu au sein de l'alcool absolu. Le protochlorure de cuivre réagit à son tour sur le nitrocampbre cuprique formé avec le concours de l'eau et de l'hydrogène pour donner de l'oxychlorure de cuivre et du nitrosocampbre.



L'analyse des composés cupriques justifie ces équations. L'oxychlorure formé en dernier lieu est une poudre vert-pale insoluble qu'on purifie du nitrosocampbre par des lavages à l'alcool bouillant :

L'analyse a donné pour substance.....	1,6528
AgCl.....	0,8654
Soit Cl 0/0.....	12.95
La formule CuCl ² .5CuO exige	13.37

On a signalé des oxychlorures hydratés à 4 et à 6 molécules de CuO unies à 1 molécule de CuCl^2 . Cet oxychlorure à 5 molécules d'oxyde qui est anhydre paraît nouveau. Au lieu du zinc cuivre, on peut faire agir le cuivre seul. L'action est identique quoique plus lente.

Ce nitrosocamphre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine. Il s'altère à la lumière, devient verdâtre en dégageant des vapeurs nitreuses. Il ne rougit pas le tournesol, ni l'orangé III. Il est cependant plus acide que la phtaléine du phénol. Les solutions alcooliques, neutres d'abord au tournesol, deviennent denses à la lumière solaire en même temps qu'elles dégagent une odeur marquée d'aldéhyde. La décomposition du nitrosocamphre par la lumière s'accompagne d'un phénomène d'oxydation de l'alcool avec dégagement d'azote.

Le nitrosocamphre est dextrogyre. Pour une solution benzénique à 0,81 0/0 on obtient :

$$[\alpha]_D = +195.$$

Le nitrocamphre est, au contraire, fortement lévogyre au sein de la benzine.

Le nitrosocamphre ne fond pas sans décomposition. Vers 180° , il verdit tout à coup, se boursouffle et dégage de l'hypo-azotide. Il brûle avec vivacité sur une lame de platine. Projeté sur une lame de platine chauffé au rouge, il détone.

Il ne donne pas de réaction avec le perchlorure de fer.

La potasse alcoolique concentrée le décompose à l'ébullition. Le liquide se colore peu à peu avec dégagement d'ammoniaque et formation de nitrate de potassium.

La potasse en fusion vers 150° le décompose en donnant du nitrite et du carbonate de potasse, en même temps qu'un acide résinoïde reste combiné à la potasse.

La solution alcoolique de nitrosocamphre chauffé avec un excès d'acide sulfurique dégage de l'aldéhyde.

Chauffé au bain-marie cinq minutes avec cinq fois son poids d'acide azotique fumant, le nitrosocamphre se transforme rapidement en acide camphorique suivant l'équation :



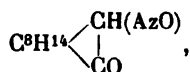
La transformation est presque théorique. On précipite le liquide par l'eau. On fait cristalliser dans l'alcool qui donne l'acide camphorique parfaitement blanc avec un point de fusion et tous ses caractères.

Avec l'acide sulfonitrique on obtient en outre de l'anhydride camphorique :

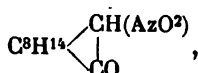


La réaction n'a lieu qu'en chauffant au bain-marie vers 50°.

Ce nitrosocampbre doit répondre à la formule rationnelle

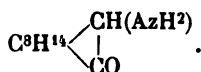


par réduction du nitrocampbre

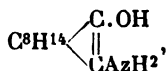


dont nous avons démontré la formule de constitution. L'hydrogène voisin d'AzO est faiblement acide puisqu'il ne rougit pas le tournesol, mais il est cependant plus acide que la phthaléine du phénol. Le corps se dissout d'ailleurs dans l'eau à la faveur des alcalis qui l'altèrent à l'ébullition.

Sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il donne un dérivé amidé absolument identique à celui fourni par la nitro-campbre et correspondant sans doute à la formule :



Nous étudions ce campbre amidé et nous recherchons s'il est identique avec un amidocampbre signalé par R. Schiff, obtenu par hydrogénation d'un nitrocampbre, lequel a été produit par l'action de la potasse alcoolique sur le campbre bromonitré (1). R. Schiff attribue à cet amidocampbre la formule



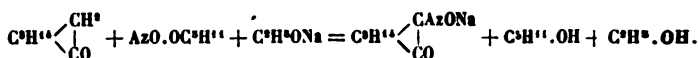
qui en ferait une sorte d'amidophénol.

L. Claisen et O. Manasse viennent de publier une note sur un nitrosocampbre (2) qu'ils ont obtenu en faisant réagir sur le campbre du nitrite d'amyte et de l'éthylate de sodium. Dans 50 cen-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1402.

(2) *Ber. deutsche chem. Ges.*, mars 1889, p. 530.

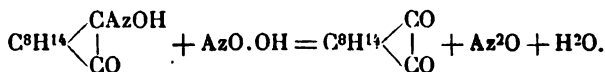
timètres cubes d'éther ils dissolvent 152 grammes de camphre et 117 grammes de nitrite d'amyle. Le mélange refroidi est versé d'un seul coup sur un mélange de 70 grammes d'éthylate de soude exempt d'alcool et de 75 centimètres cubes d'éther. On agite en maintenant à une aussi basse température que possible. Il se forme une masse gélatineuse colorée qu'on traite par l'eau froide, puis qu'on agite avec l'éther d'où l'acide acétique précipite du nitrosocamphre. Ces chimistes donnent l'équation suivante pour exprimer la réaction.



Ce nitrosocamphre fond à 153 — 154°.

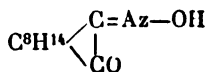
Ce caractère suffit pour le distinguer du nôtre, qui ne fond pas, mais se décompose vers 180°.

De plus, ce nitrosocamphre, sous l'influence de 1 molécule à 1 molécule et demie de nitrite de soude, donnerait en solution acétique une quinone avec dégagement de Az^2O conformément à l'équation :

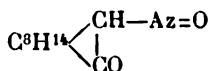


Notre nitrosocamphre n'est pas décomposé par le nitrite de soude.

Sans aucun doute, le nitrosocamphre de MM. Claisen et Mannasse est une oxime qui répond à la formule rationnelle



Notre nitrosocamphre est le véritable nitrosé substitué ayant pour constitution :



Avec ces chimistes, nous appellerons le premier isonitrosocamphre, réservant le nom de nitrosocamphre pour le corps que nous avons découvert.

N° 61. — Sur la cristallisation de l'acide iodique anhydre;

par M. M. LESCŒUR.

I. — D'après Davy (1), l'acide azotique se combine à l'acide iodique et donne des cristaux rhomboïdaux aplatis. Ceux-ci, chauffés, peuvent être sublimés en partie sans décomposition et se dédoublent finalement en acide azotique, iode et oxygène. D'après Sérullas (2), l'acide azotique précipite simplement l'acide iodique de sa dissolution sans se combiner à lui. M. Ditte (3) a obtenu, en dissolvant l'acide iodique dans l'acide azotique et évaporant, de beaux cristaux brillants d'acide iodique monohydraté, ne contenant pas d'acide azotique.

II. — En réalité, les produits obtenus varient avec le degré de concentration de l'acide azotique employé.

Dans l'acide azotique étendu et moyennement concentré, la cristallisation s'opère avec facilité et donne des cristaux dérivant du prisme rhomboïdal droit et qui paraissent identiques au composé étudié par MM. Schobus, Marignac (4) et Ditte. C'est l'acide iodique monohydraté.

Mais dans l'acide du commerce et l'acide plus concentré, on obtient des cristaux aplatis formés de lames trapézoïdales, différentes par l'aspect et la composition du produit précédent.

Exposées à 170°, elles perdent environ 0,8 0/0 de leur poids et demeurent brillantes.

Le dosage de l'acide a été fait :

1° Par une liqueur alcaline titrée.

Le poids de l'acide iodique anhydre ainsi trouvé a varié entre 99,8 et 101 0/0 du poids de la substance employée.

2° A l'état d'iodate d'argent.

1,595 grammes de produit cristallisé ont donné 2^{gr},67 d'iodate d'argent correspondant à 1,575 d'acide iodique anhydre ou 98,75 0/0.

Ce produit est l'acide iodique anhydre.

III. — Les acides de concentration intermédiaire, par exemple l'acide azotique du commerce étendu de la moitié de son volume d'eau, laissent cristalliser des produits qui sembleraient correspondre à une hydratation intermédiaire. Mais les caractères des cristaux ainsi obtenus ne présentent aucune fixité. Au début de la

(1) DAVY, *Annales de Chimie et de Physique*, t. 96, p. 289.

(2) SÉRULLAS, *Mémoires de l'Académie des sciences*, t. 44, p. 264.

(3) A. DITTE, *Thèses de la Faculté des sciences de Paris*, 1870.

(4) MARIGNAC, *Annales des mines* (5), t. 9, p. 82.

cristallisation et à froid, leur composition et leur aspect les rapprochent de l'acide monohydraté. Le composé qui se dépose à la fin de la cristallisation ou à chaud se rapproche, au contraire, de l'acide anhydre. Nous pensons donc que les produits observés dans ces conditions sont des mélanges.

IV. — Il importe de remarquer que, bien que l'on n'ait pas encore, à notre connaissance, indiqué la préparation de l'acide iodique anhydre par voie de cristallisation, un certain nombre de chimistes ont dû avoir ce produit entre les mains, en raison de l'habitude où l'on est d'ajouter de l'acide nitrique à la dissolution aqueuse d'acide iodique pour en faciliter la cristallisation.

C'est certainement le composé obtenu par Davy et dans lequel il supposait qu'il y avait de l'acide nitrique. C'est sans doute le produit auquel Millon attribuait la composition $\text{IO}^5, 1/3\text{HO}$, et dont l'existence est encore controversée. Ne serait-ce pas le même composé dont M. Marignac a observé l'existence une seule fois, sans pouvoir déterminer les conditions de sa production, et qui lui a fait conclure au dimorphisme de l'acide iodique ?

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide butényltricarbonique et l'acide éthylsuccinique; G. POLKO (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 343, p. 113).

— *Butényltricarbonate triéthylique*. — Pour préparer cet éther, on dissout 6^{gr},9 de sodium dans 77 grammes d'alcool; à la solution encore tiède on ajoute 48 grammes d'éther malonique, et enfin 58^{gr},5 d' α -bromobutyrate d'éthyle normal. Il se forme aussitôt un précipité de bromure de sodium; pendant la réaction le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition et se colore en brun; on chauffe ensuite 1 heure au bain-marie. On distille alors l'alcool et l'on précipite par l'eau, qui dissout le bromure de sodium. L'éther surnage le liquide aqueux; on le lave à l'eau, puis on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille.

L'éther sec est un liquide incolore et réfringent, bouillant à 271-281°, possédant une odeur légèrement désagréable.

Acide butényltricarbonique. — On saponifie l'éther par la potasse alcoolique ; on distille l'alcool, on décompose le sel de potassium par HCl et l'on agite avec de l'éther. L'acide ainsi obtenu contient de l'acide éthylsuccinique. On les sépare en neutralisant exactement par l'acide chlorhydrique après distillation de l'alcool, et en précipitant par une quantité correspondante de chlorure de baryum : l'acide butényltricarbonique est seul précipité et, chose singulière, il est partiellement décomposé, car il se dégage de l'acide carbonique d'une manière assez notable, surtout si la précipitation se fait à chaud. Quant au sel de baryum insoluble, il est soigneusement lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution agitée avec de l'éther.

L'acide obtenu par distillation de l'éther est blanc et pur ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone, moins soluble dans le chloroforme. Il cristallise en cristaux brillants, fondant à 119° et commençant à 124° à perdre de l'acide carbonique et de l'eau.

Son sel d'argent est insoluble dans l'eau et se précipite en flocons blancs ; il contient 1,5 H²O.

Butényltricarbonate monocalcique. — Très soluble dans l'eau et cristallisant en prismes incolores.

Butényltricarbonate dicalcique. — Contient 2,5 H²O, poudre cristalline.

Butényltricarbonate tricalcique. — Est extrêmement hygroscopique. Le sel de zinc contient 6H²O et forme une poudre amorphe très soluble. Le sel neutre de strontium contient 6H²O ; c'est aussi un sel amorphe.

Acide éthylsuccinique. — On l'obtient par la distillation du précédent : il se forme aussi dans la saponification de l'éther du premier. Il fond à 97-98° et distille vers 243°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole. Son sel bicalcique contient 2H²O et est peu soluble dans l'eau. Le sel monocalcique contient 3H²O ; il est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Le sel dipotassique contient 0,5 H²O et est hygroscopique. Le sel monopotassique est anhydre et très soluble. Le sel de zinc est très soluble. Le sel monobarytique contient 1,5 H²O, il cristallise en prismes incolores. Le sel bibarytique est très soluble dans l'eau et cristallise en fines aiguilles. Les sels d'ammonium sont très solubles ; le sel acide de strontium donne à l'évaporation une masse cristalline. Le sel d'argent se décompose à 110°. Le sel de cuivre est un volumineux précipité bleu. Enfin l'éther éthylique bout à 223-226° et a pour densité à 21° 1,030 ;

l'éther méthylique distille à 202-205° et a pour poids spécifique à 34°, 1,051.

L'acide se décompose un peu à la distillation en eau et en anhydride : ce dernier a pour densité à 34° 1,165. On l'a employé à préparer l'amide, qui fond à 214° en brunissant et est insoluble dans l'eau et l'alcool froids.

L. BV.

Sur l'acide isobutényltricarbonique et l'acide diméthylsuccinique dissymétrique; F. BARNSTIEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 126). — L'auteur a préparé l'acide diméthylsuccinique dissymétrique dans l'intention de le traiter par le persulfure de phosphore, espérant avoir un dérivé du thiophène.

Isobutényltricarbonate méthylique. — On décompose le sodomalonate d'éthyle en solution alcoolique par un léger excès d'éther α -bromisobutyrique : on chauffe pendant 5 à 6 heures au bain-marie et au réfrigérant ascendant.

L'opération se traite comme l'opération correspondante du mémoire précédent : l'éther ainsi obtenu bout à 272-275°. C'est un liquide dont le poids spécifique à 0° est 1,064.

Acide isobutényltricarbonique. — On le prépare de la même manière que l'acide normal, dont il possède l'instabilité. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, très peu soluble dans le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone ; sa solution aqueuse perd de l'acide carbonique par une longue ébullition. Il fond à 120°, et au-dessus de cette température perd de l'acide carbonique.

Le sel *tripotassique* cristallise avec $2H^2O$ en prismes quadratiques. Le sel *tricalcique* cristallise avec $9H^2O$ en petits prismes. Le sel *monocalcique* avec $2H^2O$ en longues aiguilles lancéolées. Le sel *tristrontique* contient $7H^2O$ et est peu soluble dans l'eau. Le sel *argentique* est un précipité blanc amorphe.

Acide diméthylsuccinique dissymétrique. — On le prépare par distillation du précédent. Il fond à 139° et distille entre 215-230°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone, peu soluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole.

Son sel *monopotassique* contient $5H^2O$, fond à 70° dans son eau de cristallisation et cristallise en grandes tables. Le sel *barytique* est peu soluble et contient $2H^2O$. Le sel *de cadmium* contient $6H^2O$ et fond dans son eau de cristallisation. Le sel *de cuivre* contient $2H^2O$ et est insoluble. Le sel *de plomb* est insoluble.

Chlorure diméthylsuccinique. — On l'obtient à la manière habituelle; il distille à 200-202°. On le transforme aisément en *éther diéthylique* qui distille à 213-215° et dont la densité à 17° est 1,0134. L'*éther diméthylique* bout à 200°; sa densité à 16° est 1,0568. Enfin l'*anhydride* de l'acide bout à 218°.

Action du pentasulfure de phosphore sur l'acide diméthylsuccinique asymétrique. — L'opération se fait dans une cornue; il distille une huile brune à odeur de mercaptan, qui se dissout dans la lessive de soude. On en a extrait de l'acide inattaqué; la partie acide et non cristallisée n'a pas été assez abondante pour être purifiée et identifiée; mais la réaction de l'indophénine n'a rien donné; ce qui laisse à penser que, comme on devait s'y attendre, l'acide diméthylsuccinique asymétrique ne pouvait se transformer en dérivé thiophénique.

L. BV.

Préparation des acides α -bromés; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 249, p. 141). — Hell a donné, il y a quelques années, une méthode de bromuration de l'acide succinique (*Bull.*, t. 36, p. 339). Il conseille d'ajouter d'abord au mélange d'acide et de phosphore rouge secs la quantité de brome nécessaire pour faire passer l'acide à l'état de bromure, puis de rajouter après coup la quantité correspondant à une substitution d'une molécule de brome, et de chauffer le mélange en tubes scellés à la température du bain-marie.

Cette méthode donne d'assez faibles rendements; l'auteur a reconnu que cela tenait à ce que la quantité de brome ajoutée était beaucoup trop faible.

Au lieu de faire réagir des quantités correspondant à l'équation :



il conseille d'employer les proportions suivantes :



$1/x$ doit être compris entre $1/5$ et $1/6$.

Il a, de plus, remarqué qu'avec quelques précautions l'opération pouvait être faite au réfrigérant ascendant, ce qui permet d'opérer sur de grandes quantités. Il recommande d'opérer avec de l'acide succinique et du phosphore rouge absolument secs.

Si dans cette préparation on part de l'acide succinique, il se forme toujours une certaine quantité d'acide fumarique qui diminue

notablement le rendement (il tombe à 80 0/0) ; si l'on part au contraire de l'anhydride succinique, il ne se forme plus d'acide fumarique et le rendement s'élève à 93 0/0. C'est donc de cet anhydride qu'il faut partir pour la préparation de l'acide succinique monobromé. Le produit obtenu directement est le bromure de succinyle bromé ; on le décompose par l'eau.

Pour 250 grammes de ce produit brut, on emploie un demi-litre d'eau, qu'on chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine ; on y fait arriver le bromure par petites portions pour éviter une ébullition tumultueuse : quand tout a été introduit, on fait bouillir quelques instants et on filtre chaud. On laisse refroidir et on extrait par l'éther l'acide monobromosuccinique. Cet acide, à l'état de pureté parfaite, fond à 159°.

Si l'on décompose le bromure de succinyle bromé par l'alcool ou l'alcool méthylique, en le versant à froid dans un de ces liquides, on obtient principalement de l'éther fumarique ; l'alcool chaud se transforme en bromure et donne de l'acide monobromosuccinique ; si au contraire on ajoute l'alcool goutte à goutte au bromure, on obtient un mélange à parties à peu près égales de l'éther acide et de l'éther neutre.

Pour avoir transformation totale en éther neutre, il convient de traiter à froid le bromure par environ 3 fois la quantité d'alcool nécessaire pour l'opération ; puis on chauffe ce mélange au bain-marie. On distille ensuite l'alcool, on précipite par l'eau, on lave à la soude étendue et on sèche sur le chlorure de calcium. On obtient un rendement de 80 0/0. L'éther éthylique bout à 150-160°, sous une pression de 150 millimètres ; l'éther méthylique à 132-136° sous une pression de 30 millimètres.

Préparation des acides gras α -monobromés. — Les substances à faire réagir doivent être employées en proportions réglées par l'équation :



il est bon d'avoir un léger excès de phosphore et de brome. On obtient ainsi d'excellents rendements.

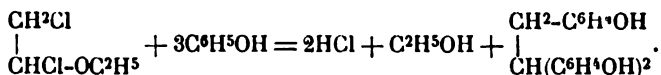
L'acide α -bromopropionique fond à 24°,5.

L'acide α -bromovalérianique fond à 40° ; il distille à 230 et à 150° sous une pression de 50 millimètres ; son éther éthylique distille sans décomposition à 186 et à 110-115° sous une pression de 40 millimètres.

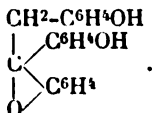
L. BV.

Nouvelles réactions de l'éther bichloré J. WIS-LICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **243**, p. 151).—Quand on mélange l'éther bichloré et le phénol fondu, la masse s'échauffe et une vive réaction se déclare. Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique entraînant un gaz combustible. Ce dernier, qui a été condensé, n'est autre que le chlorure d'éthyle. On termine la réaction au bain-marie. On traite le produit rouge de la réaction par une lessive alcaline, qui dissout un produit résineux qui s'était déposé par refroidissement et laisse l'éther bichloré inattaqué.

La réaction est la suivante :



Le nouveau corps est isomère avec l'acide leucorosolique ; l'oxydation le transforme en un isomère de l'acide rosolique :



Les autres phénols réagissent d'une manière analogue, à l'exception du β -naphтол. Ces nouveaux produits, dérivés du triphénylthane, sont des substances amorphes. L. BV.

Sur l'électrolyse du phénol par des courants alternatifs ; E. DRECHSEL [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 65]. —L'auteur a déjà annoncé, il y a six ans [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **29**, p. 229], que si l'on électrolyse par des courants alternatifs une solution aqueuse de phénol, additionnée de sulfate et de bicarbonate de magnésium, il se forme non seulement du sulfate acide de phényle, mais encore un certain nombre de produits dont les seuls décrits étaient ceux qui restaient dans la solution aqueuse, quand on en avait chassé le phénol par distillation. On avait remarqué en même temps que le phénol ainsi obtenu possédait une odeur désagréable, due à la présence d'un autre corps, dont l'étude fait l'objet de ce mémoire.

Le produit de la distillation est un liquide aqueux, sur lequel

(1) Nous ferons remarquer que cette formule de constitution oblige de doubler toutes les formules données par l'auteur. L. BV.

nagent quelques gouttelettes huileuses colorées en rouge. L'addition de soude les dissout en partie, mais non complètement ; en même temps il se développe une odeur aromatique. On agite alors la masse avec une petite quantité d'éther, on décante, on sèche la solution étherée sur le chlorure de calcium, et on soumet le liquide ainsi obtenu à la distillation fractionnée. Presque tout passe à 174-180°, quelques gouttes à 180-190°. Ces deux portions possèdent la même odeur désagréable, qui se dissipe par addition de quelques gouttes de soude, en faisant place à une odeur de menthe poivrée. Ces deux fractions contiennent encore du phénol ; d'ailleurs, elles se colorent en violet par le chlorure ferrique. Pour les purifier, on les traite de nouveau par une lessive de soude faible et l'on recommence le même traitement. Mais il a été impossible de séparer complètement du phénol le corps acétonique $C^6H^{10}O$, qui prend naissance dans la réaction.

On a alors soumis le mélange à l'action de la phénylhydrazine ; on a obtenu un produit cristallisé en aiguilles blanches, qui ne tarde pas à se décomposer en s'oxydant à l'air. La distillation, en présence d'acide sulfurique étendu, n'a fourni que des traces du liquide à odeur de menthe, tandis que la majeure partie de la combinaison se rassemblait au fond du ballon sous forme de gouttes noires. On a pu retirer de celles-ci des cristaux incolores, en petites tables rhombiques, qui n'ont pas tardé à brunir à la lumière.

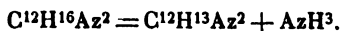
Pour purifier ce produit, on l'a soumis à la sublimation dans le vide à une température de 140-150°. On l'a transformé en belles lamelles incolores, qu'on a fait recristalliser dans l'alcool. Elles fondent à 108° et ont pour composition $C^{12}H^{13}Az$.

Cette substance est isomère avec l'hydrocarbazol de Graebe et Glaser ; mais celui-ci fond à 120° et, d'ailleurs, est un dérivé du diphényle.

L'auteur explique de la manière suivante la formation de ce produit, en partant du corps acétonique $C^6H^{10}O$:



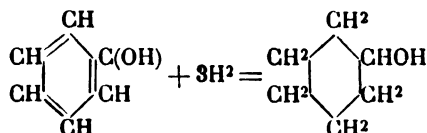
Cette hydrazone s'oxyde facilement à l'air ; mais l'acide sulfurique la décompose en lui prenant de l'ammoniaque



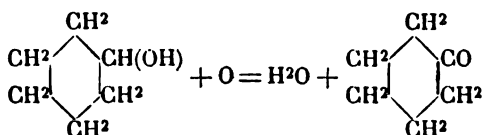
L'auteur propose pour la combinaison $C^6H^{10}O$ le nom d'*hydro-*

phénokétone, et pour la combinaison $C^{12}H^{13}Az$ celui d'*hydrophénanilide*.

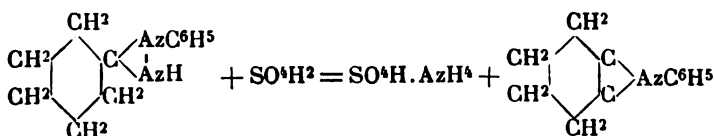
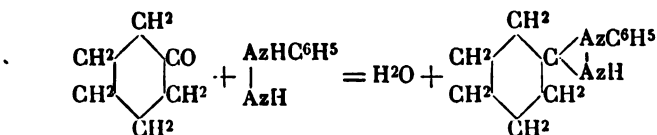
La formation de l'hydrophénokétone, en partant du phénol par électrolyse, peut facilement s'expliquer; de plus, elle sert de terme intermédiaire dans la transformation du phénol en acides gras (acides caproïque ou adipique). L'auteur suppose d'abord que, dans l'électrolyse, le phénol est transformé en un alcool secondaire



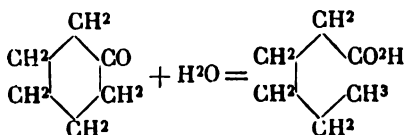
L'oxydation de ce corps hypothétique donne l'*hydrophénokétone*



La transformation de ce corps en hydrophénanilide se ferait en passant par les intermédiaires suivants :



Quant à la formation de l'acide caproïque normal dans cette électrolyse, elle s'explique par l'hydratation de l'hydrophénokétone



L'auteur termine son mémoire en comparant la manière dont les dérivés aromatiques sont transformés en corps gras par l'électro-

lyse, à ce qui se passe dans l'organisme animal pour l'assimilation et la combustion des produits alimentaires. Il termine son mémoire par cette affirmation :

On ne peut s'expliquer une pareille similitude entre les résultats des recherches que l'on vient d'exposer et ce qui se passe dans l'organisme animal, qu'en admettant qu'ils en sont l'image fidèle.

L. BV.

Sur les trois tricrésylstibines isomères ; A. MICHAELIS et U. GENZKEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 343, p. 164).

— Les auteurs ont déjà montré (*Bull.*, t. 43, p. 508) que pour obtenir, par l'action du sodium sur le chlorure d'antimoine et le bromotoluène, des produits cristallisables il fallait partir d'un bromotoluène pur et non du mélange des trois isomères. Dans ce but, ils décrivent un appareil destiné à séparer le p.-bromotoluène fusible à 28°,5 de l'isomère ortho, qui reste liquide à 15°.

Le p.-bromotoluène ainsi purifié donne naissance à la p.-*tricrésylstibine*, qui fond à 127°. Elle est très soluble dans le chloroforme et la benzine, peu soluble dans l'alcool et la ligroïne. Sous l'influence des halogènes ou même du chlorure de cuivre, il se produit des dérivés d'addition où l'antimoine est pentatomique.

Le chlorure de p.-*tricrésylstibine* fond à 156°, le bromure à 223° et l'iodure à 182°. Tous trois sont peu solubles dans l'alcool. Par l'action de l'iode sur la p.-*tricrésylstibine*, il se produit en même temps un oxyiodure $(C^6H^4CH_3)_3Sb \begin{smallmatrix} I \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, qui fond à 218° et résulte sans doute de la décomposition de l'iodure par une trace d'eau.

Les alcalis étendus les transforment en oxyde $(C^6H^4CH_3)_3SbO$, fusible à 220°, soluble dans l'alcool et la benzine. Si on traite celui-ci par l'acide acétique cristallisable, il se forme un acétate $(C^6H^4CH_3)_3Sb \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2CH_3 \end{smallmatrix}$, qui fond à 168°, et est presque insoluble dans l'éther. L'acide formique donne une combinaison analogue.

La p.-*tricrésylstibine* se combine à froid avec le chlorure mercurique, en donnant le corps $(C^6H^4CH_3)_3SbHgCl_2$, qui fond en se décomposant vers 175°. Sa solution alcoolique se décompose à l'ébullition; il se forme du chlorure de mercure-p.-*crésyle*, fusible à 233°.

L'iodure d'éthyle ne se combine à la p.-*tricrésylstibine* qu'à haute température (vers 300°), et il se forme alors des produits très difficiles à purifier.

Avec l'*o.*-bromotoluène, on obtient de même l'*o.*-*tricrésylstibine*, fusible à 75°. Il se forme en même temps un isomère fusible à 112° et qui est très difficile à séparer. On y parvient en transformant le produit brut en dibromures. Ceux-ci, par cristallisation fractionnée dans l'éther, se séparent en deux corps fusibles à 185 et à 209°. Réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, le premier donne la *tricrésylstibine* fusible à 111°, tandis que l'autre fournit l'isomère fusible à 79°.

Les auteurs ont vainement essayé de transformer ces corps en chlorure d'un mercure-crésyle connu pour décider lequel est l'*o.*-*tricrésylstibine*, les combinaisons qu'ils forment avec le chlorure mercurique n'étant pas décomposées par l'alcool à chaud.

Cependant les auteurs, d'après certaines considérations d'ordre physique, pensent plutôt que l'*o.*-*tricrésylstibine* est le corps fondant vers 79°, l'autre étant une *o.*-*p.*-*tricrésylstibine* due à la présence d'une petite quantité de *p.*-bromotoluène dans le dérivé ortho.

Le chlorure d'*o.*-*tricrésylstibine* fond à 178°, le bromure à 209° et l'iodure à 174°. Les solubilités sont les mêmes que pour les dérivés para. L'oxyde fond à 220°.

La *métatricrésylstibine*, obtenue de même au moyen du *m.*-bromotoluène, fond à 67-68°. Avec le chlorure mercurique, elle donne la combinaison $(C^7H^7)_3SbHgCl^2$, qui fond à 140° en se décomposant et qui, chauffée avec de l'alcool, donne le chlorure de mercure-*m.*-crésyle.

Le chlorure de *m.*-*tricrésylstibine* fond à 137°, le bromure à 113° et l'iodure à 138°. L'oxyde $(C^6H^4CH^3)_3SbO$ se ramollit à 185° et fond à 210°; il donne un acétate fusible à 143°.

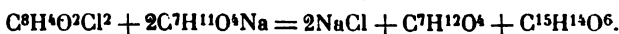
Tandis que les produits d'addition des dérivés ortho et para sont réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque, le chlorure de *m.*-*tricrésylstibine* donne dans ces conditions un *sulfure* que l'on purifie par cristallisation dans la benzine chargée d'alcool. Il fond à 162°, et est transformé par les halogènes en produits d'addition déjà mentionnés. ♡

O. S. P.

Action du chlorure de phtalyle sur l'éther sodomalonique; J. WISLICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 249, p. 23). — Lorsqu'on ajoute peu à peu 1 molécule de chlorure de phtalyle à 2 molécules d'éther sodomalonique en suspension dans six fois leur poids d'éther, la masse s'échauffe et il se précipite du chlorure du sodium. On lave ensuite à l'eau, et la solution éthérée, distillée au bain-marie, laisse déposer une huile qui cristallise après

refroidissement. Il se forme d'abord des croûtes cristallines d'éther phtalylmalonique, se développant en prismes épais, puis, au bout de quelques jours, des aiguilles fines d'éther phtaloxylmalonique; on sépare ces cristaux de temps en temps et l'on achève de les purifier par cristallisation dans l'éther chaud. Au bout de quelques semaines, il ne se dépose plus rien; on distille alors l'huile restante dans un courant de vapeur, qui entraîne l'éther malonique formé et décompose le chlorure de phtalyle inaltéré. Le résidu, lavé avec une solution alcaline et cristallisé dans l'alcool, donne un troisième produit de la réaction, l'éther phtalylmalonique.

L'éther *phthalylmalonique* $C^6H^4=C^2O^2=C(CO^2C^2H^5)^2$ fond à $74^{\circ},5$. Il se dissout dans 14 parties d'éther froid et dans 2 parties à l'ébullition. Sa formation a lieu d'après l'équation

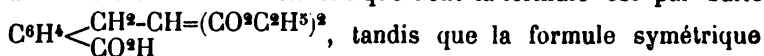


L'éther *phthaloxylmalonique* $C^6H^4=C^2O=[C(CO^2C^2H^5)^2]^2$ cristallise sous deux modifications fusibles à 106° et $116^{\circ},5$. Il résulte de l'action de l'éther sodomalonique sur le précédent.

Enfin l'éther *phthalylmalonique* $C^6H^4C^2O^2[CH(CO^2C^2H^5)^2]^2$ cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à $48^{\circ},5$. De même que l'éther phthaloxylmalonique, les alcalis le colorent fortement en jaune.

L'étude de ces dérivés confirme la formule dissymétrique attribuée au chlorure de phtalyle.

Dérivés de l'acide phthalylmalonique. — Traité par le zinc et l'acide acétique, l'éther phthalylmalonique fixe 4 atomes d'hydrogène en donnant un corps qui cristallise dans l'eau et fond à 86° . C'est un acide monobasique dont la formule est par suite



attribuée au chlorure de phtalyle conduirait à un alcool diatomique de formule $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{CHOH} \end{matrix} C = (CO^2C^2H^5)^2$. Cet éther di-

éthylque de l'acide carbobenzylmalonique, transformé en sel d'argent et traité par l'iode d'éthyle, donne l'éther triéthylque qui bout à 250° sous la pression de 45 millimètres. Son sel potassique est partiellement saponifié à froid par la potasse étendue et on obtient un sel

de formule $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH} \\ \text{CO}^2\text{K} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}^2C^2H^5 \\ \text{CO}^2\text{K} \end{matrix}$, tandis que par un excès de

potasse on a le sel tribasique de l'acide carbobenzylmalonique. Par la chaleur, celui-ci se décompose avant de fondre en donnant l'acide *carbohydrocinnamique* $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$, fusible à 166° .

A la température de l'ébullition, l'éther phtalylmalonique est complètement décomposé par les alcalis et même par l'eau en acides phtalique et malonique.

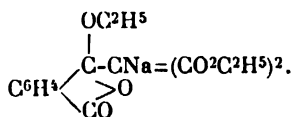
Même par l'action du gaz ammoniac sec sur une solution de ce corps dans l'éther, on n'obtient pas l'amide correspondante, mais de

la phtalamide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{AzH}^2)^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, de la phtalimide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CAzH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ et de la malonyldiamide, ce qui attribue aussi aux deux premières la formule dissymétrique.

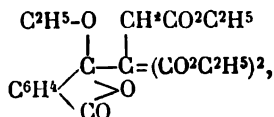
A basse température, la potasse semble donner avec l'acide phtalylmalonique un oxyacide de formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})=\text{C}=(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, mais qui, par la moindre élévation de température, se détruit en donnant de l'anhydride phtalique et de l'éther malonique.

L'éthylate de sodium et l'éther phtalylmalonique se combinent molécule à molécule. On obtient ainsi un dérivé sodé très soluble dans l'eau précipitant la plupart des sels métalliques. L'acide chlorhydrique donne avec sa solution aqueuse une huile non acide; mais c'est une lactone de formule $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{O}^7$, qui, par les alcalis à l'ébullition, se dédouble en acides phtalique et malonique et en alcool. Si on traite par l'iodure d'éthyle le dérivé sodé précédent, on a le corps $\text{C}^{17}\text{H}^{19}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^7$, qui, par les alcalis, donne de l'acide phtalique, de l'acide éthylmalonique et de l'alcool.

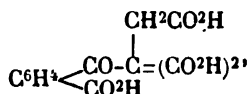
Cette réaction implique, pour le produit de l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther phtalylmalonique, la constitution



De même, en le traitant par l'éther chloracétique, on obtient une huile qui, saponifiée par la potasse alcoolique, a donné l'acide *benzylcarboéthényltricarbonique*. Il doit se former d'abord l'éther

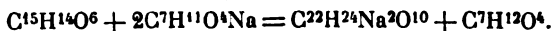


qui, par saponification, devient

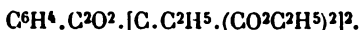


et celui-ci est dédoublé par la potasse aqueuse, en acide phtalique et en acide éthényltricarbonique $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2 \end{array}$ que la chaleur transforme facilement en acide succinique.

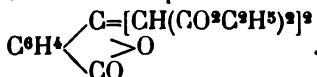
Dérivés de l'acide phtaloxyldimalonique. — L'acide phtaloxyldimalonique se combine avec la potasse à molécules égales en donnant un composé de formule $\text{C}^{22}\text{H}^{25}\text{O}^{10}\text{K}$. Par l'action de l'éther sodomalonique sur l'éther phtalylmalonique, on obtient la combinaison analogue, mais où un second atome d'hydrogène est remplacé par du sodium d'après l'équation



L'iodure d'éthyle le transforme en un dérivé diéthylé qui, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, se dédouble en acide phtalique et éther éthylmalonique. D'après cela, sa constitution est exprimée par la formule



Le dérivé sodé correspondant, traité par les anhydrides acétique ou phtalique, donne naissance à l'éther phtaloxyldimalonique, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide acétique cristallisable le dédouble en éthers phtalylmalonique et malonique; en même temps il se forme un peu de l'éther phtalylmalonique



L'eau bouillante agit de même sur lui en donnant, d'une part, de l'éther phtalylmalonique; de l'autre, de l'éther malonique et de l'acide phtalique. D'après ces réactions, il semble que le dérivé disodé soit un mélange des deux isomères symétrique et dissymétrique



Le brome le dédouble en éthers phtalylmalonique et dibromomalonique. L'éther phtaloxyldimalonique fixe 4 atomes d'hydrogène quand on le traite par le zinc et l'acide acétique. Le corps $\text{C}^{22}\text{H}^{28}\text{O}^9$, ainsi formé, est neutre; saponifié par la potasse alcoolique, il donne comme acides une masse sirupeuse, où l'on n'a pu trouver ni acide phtalique, ni acide malonique.

Dérivés et constitution de l'acide phtalylmalonique. — L'éther phtalylmalonique n'est pas seulement saponifié par les alcalis, il perd en même temps de l'acide carbonique et donne l'acide phta-

lyldiacétique. Celui-ci, se comportant comme une lactone vis-à-vis de la potasse, possède donc certainement la formule dissymétrique

$$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{C} = (\text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H})^2 \\ \text{CO} \end{array} \text{O} \quad . \text{ Avec la potasse caustique, il donne}$$

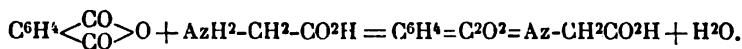
la même combinaison $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{O}^{10}\text{K}^2$ que l'on a vue plus haut et qui, par les acides, reproduit l'acide phtalyldimalonique.

L'auteur termine ce long mémoire en expliquant la formation de tous ces composés et les conditions qui favorisent leur rendement.

L'anhydride phtalique donne naissance aux mêmes produits de réaction que le chlorure, quand on le traite par l'éther sodomalonique.

O. S. P.

Action de l'anhydride phtalique sur le glycolle; L. REESE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 1). — Drechsel a montré (*Bull.*, t. 41, p. 80) qu'en fondant ensemble l'anhydride phtalique et le glycolle, en proportions moléculaires, il y avait combinaison, suivant l'équation :



L'auteur a repris la question, a retrouvé les résultats fournis par Drechsel et a décrit quelques sels nouveaux de l'acide *phtalylamidoacétique* qui prend naissance dans cette réaction.

Le sel ammoniacal prend naissance quand on mélange des solutions alcooliques de l'acide et de gaz ammoniac; il est très soluble dans l'eau et fond à 205-206°.

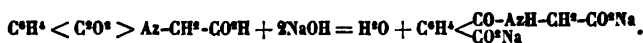
Le sel de cuivre se forme par double décomposition, quand on mélange à froid la solution aqueuse du sel de sodium avec une solution de sulfate cuivrique. Il cristallise dans l'eau bouillante, en tables hexagonales.

Le sel d'argent possède les mêmes propriétés, mais cristallise en prismes.

L'éther éthylique a été préparé en traitant le sel d'argent par l'iodure d'éthyle. Il fond à 104-105° et distille à 300°.

La distillation sèche du sel de cuivre fournit un mélange de phtalimide et d'acide benzoïque.

Les acides sont sans action sur l'acide phtalylamidoacétique, mais les alcalis et les terres alcalines en solution aqueuse le transforment en sels de l'acide *glycolle-phtalolyque* :



On obtient ce sel de sodium très pur en ajoutant à une solution

alcoolique d'éthylate de sodium une solution alcoolique d'acide phtalylamidoacétique. C'est une masse blanche, porcelanée.

Le sel de potassium, préparé de la même manière, est en petites aiguilles groupées concentriquement ; il est déliquescent.

Le sel de baryum cristallise en tables rhombiques.

Le sel de cuivre est en petites aiguilles et se prépare par double décomposition.

Le sel d'argent se prépare de même et cristallise dans l'eau bouillante en tables rhombiques.

Action de l'anhydride phtalique sur la leucine. Acide phtalylamidocaproïque. — On prépare ce corps en fondant ensemble 10 parties d'anhydride phtalique et 9 parties de leucine ; la masse bouillonne un peu et dégage une légère odeur d'amylamine. Le produit brut se prend en masse par refroidissement. Repris par l'éther bouillant et précipité par la ligroïne bouillant à 80°, puis redissous dans l'éther et précipité de nouveau par la ligroïne bouillant à 35°, l'acide phtalylamidocaproïque fond à 115-116°. Il est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool d'où l'eau le précipite sous forme d'huile. Il est très soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme, la ligroïne et l'éther de pétrole.

Il dévie à gauche le plan de la lumière polarisée $\alpha_D = -21^{\circ},87$.

La distillation de cet acide actif donne l'acide *phtalylamidocaproïque* inactif qui fond à 142°.

Le sel de sodium de l'acide actif est sirupeux ; son sel ammoniacal est en petites aiguilles fondant à 160-165° ; le sel de cuivre est insoluble dans l'eau froide et fond à 135-140°. La distillation sèche du sel de cuivre fournit la butylphtalimide.

L'acide chlorhydrique concentré décompose l'acide en redonnant les deux corps primitifs ; au contraire les alcalis le transforment en sels de l'acide *leucinaphthalcylique*. Le mécanisme de la réaction est le même que précédemment et les préparations des sels tout à fait semblables.

Le sel de sodium est amorphe ; le sel de potassium cristallise en aiguilles ; le sel de baryum est peu soluble dans l'eau ainsi que le sel platodiammonique ; le sel de cuivre est amorphe ; enfin l'acide libre fond à 130-132° en se transformant de nouveau en acide phtalylamidocaproïque.

On a préparé, avec l'acide phtalylamidocaproïque inactif, l'acide leucine-phtaloyle inactif ; il fond à 152-153° en redonnant l'acide qui lui a donné naissance.

L. BV.

Sur l'acide paraméthoxyphénylacrylique ; A. EINHORN et J. P. G. RABFIELD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 362). — Cet acide a été préparé par Perkin en faisant réagir l'aldéhyde anisique sur un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium en solution aqueuse. On chauffe le mélange en tubes scellés à 170° pendant huit heures ; les rendements sont mauvais ; aussi la préparation a-t-elle été modifiée de la manière suivante.

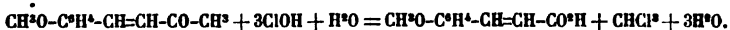
Paraméthoxycinnamylméthylcarbonyle. — On condense l'acétone et l'aldéhyde anisique. On dissout 5 grammes d'aldéhyde anisique dans un mélange de 11 grammes d'acétone et de 500 grammes d'eau, et l'on ajoute 50 grammes d'une solution de soude caustique à 10 0/0. On agite le liquide, qui se colore en jaune, et on l'abandonne à lui-même pendant douze heures. Il se précipite des cristaux jaunes qui, après une cristallisation dans l'éther, sont d'un blanc de neige et fondent à 73°.

Cette acétone, très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique cristallisable et la benzine, se colore en rouge par l'acide sulfurique concentré.

Acide paraméthoxyphénylacrylique. — On oxyde l'acétone par une solution d'hypochlorite de sodium. L'opération se fait au bain-marie ; il se dégage du chloroforme. On a pu avoir, par cette méthode, 100 grammes d'acide en partant de 90 grammes d'aldéhyde anisique. L'acide fond à 171° ; il est assez soluble dans l'eau bouillante et l'acide acétique, peu soluble dans le chloroforme et dans l'eau froide.

Son éther méthylique fond à 89° et se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en violet.

La réaction qui donne naissance à l'acide paraméthoxyphénylacrylique est la suivante :



Nitration du paraméthoxycinnamylméthylcarbonyle. — On dissout l'acétone dans l'acide sulfurique concentré ; on refroidit fortement et l'on ajoute par petites portions la quantité calculée d'acide nitrique ; puis on verse dans l'eau le produit de la réaction. Celui-ci, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, fond à 140-147°. C'est un mélange de deux corps. En le dissolvant dans la benzine et précipitant par la ligroïne, on en retire le *métanitroparaméthoxycinnamylméthylcarbonyle*, qui fond à 159°. Ce corps constitue des aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude. On peut montrer qu'il contient bien son groupe AzO^2 dans la position méta. Quand on le réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, on le transforme en une

base quinoléique qui, à l'oxydation, fournit de l'acide *métanitro-anisique*.

Nitration de l'acide paraméthoxyphénylacrylique. — Il se forme de l'acide *métanitroparaméthoxyphénylacrylique* ; mais, en même temps, prend naissance un mélange de *mono-* et de *dinitrométhoxyphényléthylène*. Le dérivé monosubstitué fond à 89°. Les groupes substituants OCH_3 , AzO^2 , $\text{CH}=\text{CH}^2$ occupent, par rapport au noyau phényle, les positions 4, 3, 1.

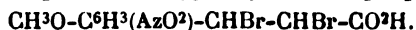
Paraméthoxydinitrophényléthylène. — Il fond à 162-163°, est volatil dans la vapeur d'eau et plus soluble dans la benzine que le dérivé mononitré.

Aldéhyde métanitroparaméthoxybenzoïque. — La nitration de l'acide paraméthoxyphénylacrylique donnant de mauvais rendements, on l'a préparé en appliquant la réaction de Perkin à l'*aldéhyde métanitro-anisique*. Cette dernière fond à 83°,5 et donne une hydrazone fondant à 130°,5.

L'acide correspondant cristallise de sa solution alcoolique en houppes brillantes fondant à 125°.

Acide métanitroparoxyphénylacrylique. — On obtient cet acide en saturant une solution acétique du précédent par l'acide bromhydrique gazeux. Il est en aiguilles jaunes fondant à 198°.

Acide métanitroparaméthoxyphényldibromopropionique



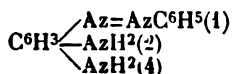
C'est un produit d'addition donné par le brome avec l'acide *métanitroparaméthoxyphénylacrylique*. Il cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 178°.

Acide métanitroparaméthoxyphénylbromacrylique. — La potasse caustique transforme à froid le produit précédent en un nouvel acide qui fond à 205°.

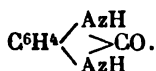
Acide métanitroparaméthoxyphénylpropionique. — La potasse chaude enlève encore à l'acide précédent une molécule d'acide bromhydrique. Ce nouvel acide cristallise dans l'eau légèrement alcoolisée en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 135°.

L. BV.

Sur la chrysoïdine et l'amidophénylène-urée ; A. JENTZSCH [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 121]. — On sait que les *chrysoïdines* qui ont été découvertes par O. Witt sont des dérivés azoïques de la triamidobenzine 1, 2, 4, et que la plus simple d'entre elles a pour formule

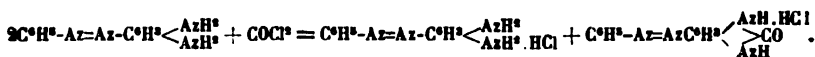


D'un autre côté, Michler et Zimmermann (*Bull.*, t. 37, p. 126) ont fait voir que l'oxychlorure de carbone transforme les métadiazines en urées bisubstituées du type



L'auteur a appliqué cette réaction à la chrysoïdine.

Chrysoïdine-urée. — On prépare la chrysoïdine à l'aide de son chlorhydrate, qui est commercial et que l'on décompose par l'ammoniaque ; la base libre, après cristallisation dans l'alcool étendu, cristallise en belles aiguilles orangées. On la dissout dans le chloroforme soigneusement séché, et on fait passer en refroidissant un courant d'oxychlorure de carbone dans la solution. Il se fait la réaction suivante :



Le produit de la réaction est filtré, séché, et la masse brune ainsi obtenue est soumise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; puis on filtre et on concentre la solution ; par refroidissement, il se précipite des lamelles orangées mélangées de chlorhydrate de chrysoïdine. On filtre, on dissout les deux sels dans l'eau et on les décompose par l'ammoniaque aqueuse ; puis on filtre pour recueillir les bases, que l'on fait digérer avec le chloroforme ; tandis que la chrysoïdine s'y dissout facilement, la *chrysoïdine-urée* reste à l'état solide. On la fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

Cette base est peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme. Elle n'est pas encore fondue à 300°.

Son *chlorhydrate* cristallise dans l'eau en belles lamelles d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate* se précipite de sa solution aqueuse par double décomposition ; il est plus soluble à chaud qu'à froid et constitue des lamelles d'un rouge brun.

Le *nitrate* cristallise dans l'alcool en houpes d'un beau jaune d'or. Il se décompose vers 200° en détonant légèrement.

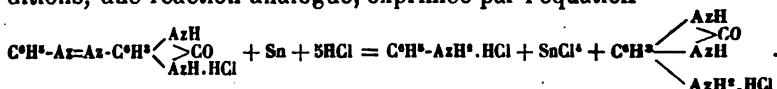
Le *sulfate* de cette base ne cristallise pas ; c'est une poudre orangée peu soluble dans l'eau.

Quand on traite la chrysoïdine-urée par l'acide chlorhydrique concentré, en tube scellé à 200°, il se produit dans les tubes une assez forte pression d'acide carbonique. Le contenu des tubes,

distillé dans la vapeur d'eau, a fourni des produits goudronneux qui sont restés dans le ballon et une assez grande quantité de phénol qui a distillé.

Dédoublément de la chrysoïdine-urée par l'hydrogène naissant.

— Quand on traite la chrysoïdine par l'étain et l'acide chlorhydrique, on la transforme en un mélange d'aniline et de triamidobenzine 1, 2, 4. La chrysoïdine-urée donne, dans les mêmes conditions, une réaction analogue, exprimée par l'équation

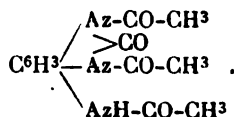


On ajoute peu à peu 100 grammes de chrysoïdine-urée dans un ballon contenant 50 grammes d'étain et 250 grammes d'acide chlorhydrique concentré. Le liquide brunit; on fait bouillir quelque temps, puis on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré à chaud. On filtre et on concentre la liqueur filtrée jusqu'à cristallisation. Pour se débarrasser de l'aniline qui a pris naissance, on traite la solution aqueuse par l'hydrate de baryte et on distille dans la vapeur d'eau, tant qu'il passe de l'aniline. On neutralise exactement la baryte par l'acide sulfurique, on filtre le sulfate de baryum et l'on décompose la solution filtrée et chaude par l'oxalate d'ammoniaque. Par refroidissement, l'oxalate du nouveau corps cristallise sous forme d'aiguilles blanches microscopiques.

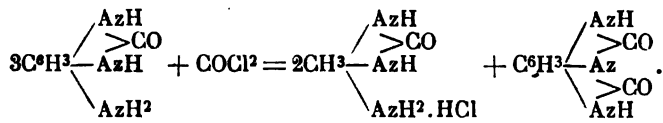
L'*amidophénylène-urée* s'obtient facilement en décomposant son oxalate par l'ammoniaque et en faisant cristalliser la base libre dans l'alcool. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et l'alcool chaud. Elle se décompose vers 220° avant de fondre. Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles microscopiques blanches, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Son *sulfate* est en aiguilles microscopiques blanches, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Triacétylamidophénylène-urée. — On obtient facilement cette combinaison en chauffant au réfrigérant ascendant 3 grammes d'amidophénylène-urée avec la quantité équivalente d'acétate de sodium aqueux et 12 grammes d'anhydride acétique. Cette combinaison est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et fond à 248°. Elle a pour constitution :



Dicarbonyltriamidobenzine. — On obtient ce produit en épuisant l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'amidophénylène-urée. On chauffe le mélange en tube scellé, à 120°, pendant huit heures. On traite le contenu des tubes par l'eau chaude et l'on filtre la solution. La liqueur filtrée contient le chlorhydrate d'amidophénylène-urée, qui a pris naissance dans la réaction. Le résidu, insoluble dans l'eau, constitue des cristaux brunâtres; il est repris par divers dissolvants. Il se forme suivant l'équation :



Bromure de diazophénylènediamine-urée. — On transforme l'amidophénylène-urée en dérivé diazoïque, en mettant son sulfate en suspension dans l'alcool et faisant passer dans le liquide fortement refroidi un courant de gaz nitreux. Il se forme dans la liqueur des lamelles colorées en vert. En répétant la même opération avec l'acide bromhydrique, on obtient un bromure correspondant au nitrate, qui donne avec le brome un perbromure facile à préparer à l'état de pureté.

Quand on oxyde une solution aqueuse d'amidophénylène-urée par le chlorure de chaux ou le bichromate de potassium, on obtient une matière colorante bleue soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L. BV.

Sur la nomenclature des combinaisons qui contiennent des noyaux azotés; O. WIDMAN [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 185]. — Le nombre toujours croissant de combinaisons qui contiennent des noyaux azotés en a rendu la nomenclature extrêmement embrouillée. L'auteur s'est proposé de désigner les noyaux fondamentaux d'où dérivent tous ces nombreux composés par des noms indiquant leur constitution et non par le procédé qui a servi à les préparer la première fois; de cette manière, on aura une analogie dans le nom chaque fois qu'il y aura analogie dans la constitution.

Witt a proposé de donner le nom générique d'*azines* aux combinaisons du genre de la quinoxaline et de la phénazine; l'auteur propose de lui donner une signification plus générale, et de désigner sous le nom d'*azines* toutes les combinaisons contenant un noyau hexagonal formé d'atomes d'azote et d'atomes de carbone réunis par neuf liaisons.

On appellera *monazines*, *diazines*, *triazines*, *tétrazines* les noyaux qui contiennent un, deux, trois ou quatre atomes d'azote. La monazine n'est autre que la pyridine; la phénomonazine est la quino-
léine, etc.; mais tous ces corps sont devenus trop usuels pour que l'on puisse songer à changer leurs noms consacrés par l'usage.

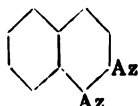
Quant aux *diazines*, leur nombre est beaucoup plus grand, et il est nécessaire d'entrer dans quelques détails. Il peut y avoir trois diazines proprement dites, suivant que les deux atomes d'azote sont placés en ortho, en méta ou en para; on les appellera donc orthodiazine, métadiazine, paradiazine ou, plus simplement, *oiazine* (o, ortho; i, di), *miazine*, *piazine*.

L'*oiazine* est l'ancienne pyridine; la *miazine*, la pyrimidine; la *piazine*, l'aldine de V. Meyer, autrefois pyrazine.

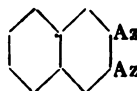
Pour désigner les noyaux plus compliqués, formés par adjonction à ceux-ci d'un ou de plusieurs noyaux benzéniques, on ajoutera le préfixe phéno.

La quinoxaline deviendra la *phénopiazine*; la quinazoline, la *phénomiazine*; la cinnoline, la *phénoiazine*.

Cette dernière peut exister sous deux formes :



α -Phénoiazine.



β -Phénoiazine.

L'introduction des préfixes α et β est déjà justifiée par l'usage que l'on en fait dans la série de la naphthaline.

Comme exemples, nous donnons les formules et les nouveaux noms d'un certain nombre de composés :

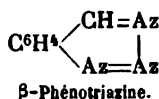
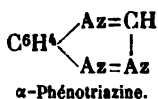
$C^8H^4-C^2Az^2H^2$	Phénopiazine (quinoxaline),
$CH^3-C^6H^3-C^2Az^2H^2$...	Tolupiazine (toluquinoxaline),
$C^{10}H^6-C^2Az^2H^2$	Naphtopiazine,
$C^{14}H^8-C^2Az^2H^2$	Anthrapiazine,
$C^6H^4-Az^2-C^6H^4$	Diphénopiazine (phénazine),
$C^{10}H^6-Az^2-C^6H^4$	Naphtophénopiazine,
$C^{10}H^6-Az^2-C^{10}H^6$	Dinaphtopiazine.

.....

Il est clair que, pour la naphtopiazine, il y a deux isomères possibles, suivant la position du noyau azoté par rapport au noyau naphthalique. Ces deux isomères seront désignés par les noms de α -naphtopiazine et β -naphtopiazine.

La *triazine* pourrait se présenter sous trois formes isomères, 1.2.3, 1.2.4, 1.3.5; mais aucun de ces noyaux n'est connu;

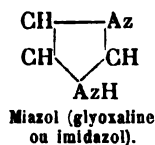
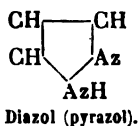
quant aux *phénotriazines*, il y en a deux de possibles :



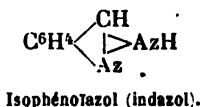
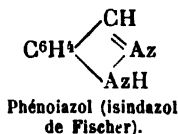
Le même procédé de généralisation réussit de même avec les noyaux pentagonaux. On appellera *azols* toutes les combinaisons contenant un noyau pentagonal, formé d'atomes de carbone et d'atomes d'azote réunis par sept liaisons.

L'*azol* ne serait autre que le pyrrol, et l'indol deviendrait le *phénazol*; mais l'auteur ne propose pas de changer ces dénominations si usitées.

Pour les *diazols*, il ne se présente que deux isomères possibles :



Les noyaux correspondants contenant un noyau benzénique prendront les noms de *phéniazol* et *phénomiazol*. Mais le *phéniazol* peut se présenter sous deux modifications isomères :

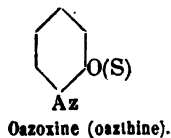
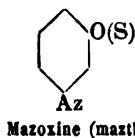
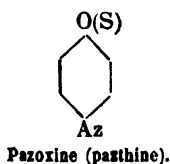


Il peut y avoir quatre *triazols* et deux *tétrazols*, dont quelques-uns sont déjà connus par des dérivés.

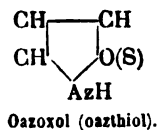
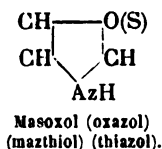
Nous arrivons maintenant aux noyaux qui ne contiennent pas que de l'azote, mais qui contiennent aussi de l'oxygène ou du soufre.

On désigne sous le nom d'*azoxines* les combinaisons dont le noyau hexagonal est formé d'un atome d'azote, d'un atome d'oxygène et de quatre atomes de carbone unis par huit liaisons.

Les combinaisons sulfurées correspondantes prendront le nom d'*azthines* (simplification d'*azthronines*). On désignera les isomères de la manière suivante :



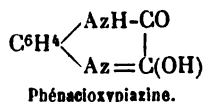
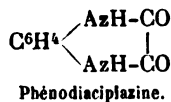
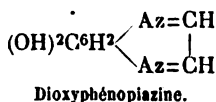
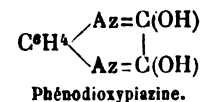
De même, les noyaux pentagonaux fourniront les *azoxols* et les *azthiols*.



Pour les composés oxygénés, l'auteur propose une nomenclature spéciale pour les carbonyles. Les carbonyles qui sont liés à deux atomes de carbone jouissent de propriétés spéciales (combinaisons avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine); on les désigne en faisant précéder le nom du noyau dont ils dépendent du préfixe kéto.

Les carbonyles qui sont unis à un ou deux atomes d'azote jouissent de propriétés tout à fait différentes : l'auteur propose de les désigner en faisant précéder le nom du noyau dont ils dépendent du préfixe *aci*.

Comme exemple, les quatre corps suivants, qui sont isomères, porteront les dénominations :



L. BV.

Sur l'acide α -phénylcinchoninique et ses homologues; O. DOEBNER et M. GIESEKE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **343**, p. 290). — Les auteurs ont appliqué à la série aromatique le mode de synthèse de dérivés α -alcoylés de la quino-
léine indiqué par M. Doebner (*Bull.*, t. **48**, p. 447).

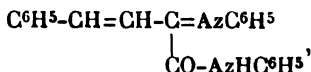
Action de l'aldéhyde benzoïque sur un mélange d'acide pyruvique et d'aniline : 1° en solution étherée et à la température ordinaire. — On dissout une molécule d'acide pyruvique et une molécule d'aldéhyde benzoïque dans l'éther, on met le mélange dans un ballon qu'on fait communiquer avec un réfrigérant ascendant et l'on ajoute, en ayant soin de refroidir soigneusement, une molécule d'aniline, également dissoute dans l'éther. Le mélange s'échauffe, on attend douze heures; au bout de ce temps, il s'est formé dans le liquide

un abondant dépôt cristallin. On filtre les cristaux, on les lave avec un peu d'éther, et on les sèche. Le rendement atteint 210 0/0 de la quantité d'acide pyruvique employée.

Le nouveau corps est neutre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froids, soluble à chaud dans ce dernier dissolvant, ainsi que dans l'éther de pétrole, la benzine et l'acide acétique cristallisable. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en grandes aiguilles soyeuses fondant à 225° et possédant la formule brute $C^{22}H^{18}Az^2O$. La formation se fait suivant l'équation :



Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en perdant de l'aniline. Quand on le fond avec de la potasse caustique, on obtient, outre de l'aniline, une petite quantité d'acide benzoïque. Les auteurs lui attribuent la formule de constitution suivante :

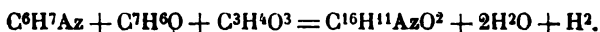


et en font l'anilide d'un acide *anilidocinnamylformique*.

2° *En solution alcoolique chaude ; acide α -phénylcinchoninique.* — L'opération se fait comme précédemment, sauf qu'on laisse le mélange s'échauffer librement et qu'on le fait bouillir trois heures ensuite au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Par refroidissement, il se produit un abondant dépôt, qu'on filtre, qu'on lave avec un peu d'alcool froid et qu'on fait cristalliser. On obtient une très faible quantité du corps neutre précédemment décrit et surtout de l'acide α -phénylcinchoninique. Le rendement est de 150 0/0 de l'acide pyruvique employé (53 0/0 de la théorie).

Cet acide cristallise dans l'alcool étendu en petites aiguilles incolores qui fondent à 207°.

La réaction se passe suivant l'équation :



L'acide α -phénylcinchoninique est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'éther et l'alcool chauds. Il se dissout également dans les alcalis et les acides étendus.

Les sels qu'il donne avec les acides sont peu stables ; son chlorhydrate forme de longues aiguilles qui, séchées sur l'acide sulfurique, perdent partiellement leur acide chlorhydrique. Le chloroplatinate est en belles aiguilles rouges. Le sel d'argent est un précipité floconneux blanc. Le sel de cuivre est insoluble et se précipite en flocons verts, il contient H^2O . Le sel de plomb est

insoluble et jaune, et contient aussi H^2O . Le sel de zinc forme un précipité blanc, contenant également H^2O .

Distillation de l'acide α -phénylcinchoninique avec la chaux sodée; α -phénylquinoléine. — Il passe vers 360° une huile qui cristallise, et après recristallisation fond à $83-84^\circ$. Son chloroplatinate est rouge orangé. Elle est identique avec celle que Doebner et Miller ont préparée en faisant réagir l'aniline sur l'aldéhyde cinnamique (*Bull.*, t. 41, p. 137) (1).

Action de l'aldéhyde benzoïque sur un mélange d'acide pyruvique et de paratoluidine : 1° en solution étherée et froide. — On obtient, par le même procédé que précédemment, une substance cristallisant en aiguilles jaunes, qui brunissent vers 195° et fondent à $204-205^\circ$, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides étendus. L'acide sulfurique concentré la dissout avec décomposition partielle. Sa formule brute est $C^{24}H^{22}Az^2O$.

2° En solution alcoolique chaude; acide paraméthyl- α -phénylcinchoninique. — Cet acide consiste en fines aiguilles jaunes, fondant à 228° . Il est insoluble dans les acides, très soluble dans l'alcool et l'éther. Son chloroplatinate est en aiguilles d'un jaune d'or. Son sel ammoniacal donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert; avec l'acétate de plomb, un précipité jaune. Ces sels sont anhydres.

Cet acide a été transformé en la quinoléine correspondante, la *paraméthyl- α -phénylquinoléine*, qui fond à 68° et donne un chloroplatinate jaune d'or, peu soluble dans l'eau chaude.

Si, dans la même réaction, on remplace la paratoluidine par l'orthotoluidine, on obtient l'acide *orthométhyl- α -phénylcinchoninique* qui fond à 245° , est insoluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'éther. Son sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches. Il contient H^2O . Le sel de cuivre est vert et insoluble, il contient aussi H^2O .

La distillation de cet acide avec la chaux sodée le transforme en *orthométhyl- α -phénylquinoléine*, qui fond à $49-50^\circ$, et dont le chloroplatinate est très soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'eau froide.

L. BV.

Sur les iodalcoylates de la quinaldine; M. MÖLLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 300). — Les iodalcoylates de

(1) La phénylquinoléine fusible à 84° a été découverte par M. E. Grimaux, qui l'a fait connaître en 1883 (16 août) (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 96, p. 584), tandis que MM. Doebner et Miller ne l'ont décrite que quelques mois après (*D. ch. G.*, t. 16, p. 1664).

la quinoléine diffèrent des autres iodures des ammoniums quaternaires, en ce que la potasse leur enlève leur iode à froid en les transformant en des bases mal connues encore.

Les iodalcoylates de la quinaldine se préparent facilement quand les radicaux alcooliques sont simples ; mais à mesure que les molécules de ces derniers se compliquent, la difficulté de les préparer augmente, à cause de la tendance qu'ils ont à se dédoubler en hydrocarbure éthylénique et iodhydrate de quinaldine.

L'ammoniaque et les carbonates alcalins ne les attaquent pas, mais la potasse à froid les transforme en une huile lourde se transformant en flocons colorés amorphes. Ces corps ne sont pas des hydrates, mais de véritables oxydes d'ammoniums quaternaires ; la potasse à chaud les transforme en une matière colorante rouge carmin. En aucun cas, la quinaldine ne donne de *cyanines*, contrairement à la quinoléine et à la lépidine.

L'*iodométhylate* de quinaldine cristallise en prismes jaunes fusibles à 195° ; il avait déjà été préparé, ainsi que l'*iodéthylate*, par Doebner et Miller (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2468).

L'*oxyde d'ammonium correspondant* est en flocons jaunes amorphes, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Son *chloroplatinate* cristallise dans l'eau chaude en tables d'un jaune orangé.

Chloraurate. — Précipité jaune cristallin.

Bichromate. — Lamelles orangées, solubles dans l'eau chaude.

L'*iodéthylate* fond à 232° ; l'oxyde d'ammonium le convertit lentement à l'air en une résine insoluble. Son *chloroplatinate* est en prismes d'un rouge de rubis, son *chloraurate* en petites aiguilles jaunes. Le *bichromate* cristallise en petites aiguilles rouges qui détonent à 100°. L'*iodopropylate* se prépare en chauffant le mélange des deux réactifs au bain-marie. Il fond à 166-167° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans le même solvant chaud et dans l'eau.

L'oxyde d'ammonium est tout semblable aux précédents. *Chloroplatinate* orangé, *chloraurate* jaune, *dichromate* brun rouge.

Iodisobutylate de quinaldine. — La quinaldine ne réagit sur l'iodure d'isobutyle ni à froid ni au bain-marie. Il faut chauffer le mélange au bain d'air à 115° au réfrigérant ascendant ; il y a décomposition partielle, mais on obtient le sel cherché qui fond à 186° et cristallise en aiguilles incolores.

L'oxyde d'ammonium correspondant est rapidement transformé par la chaleur en une matière colorante violette.

Iodamylate de quinaldine. — Il faut chauffer à 140-159° ; le sel

obtenu fond à 175°. La base ammoniée se transforme à chaud en une matière colorante carmin.

Iodométhylate d'orthométhylquinaldine. — Il fond à 221°. L'oxyde d'ammonium est en flocons jaunes, solubles dans l'alcool et l'éther, rougissant peu à l'air et donnant à chaud seulement en petite quantité la matière colorante rouge. Le *chloroplatinate* est presque insoluble dans l'eau froide; le *chloraure* est en lamelles jaunes solubles dans l'eau chaude; le *dichromate* cristallise en aiguilles orangées.

Quand on distille l'oxyde d'ammonium, il se décompose en donnant l'orthométhylquinaldine elle-même; on n'a pas pu démontrer avec certitude la formation de l'oxyde de méthyle dans cette réaction.

L'*iodéthylate de l'orthométhylquinaldine* se prépare en chauffant à 140° le mélange des deux composants. Il cristallise en aiguilles d'un jaune citron qui fondent à 228-229°. L'oxyde d'ammonium ne donne pas de matière colorante. Son *chloroplatinate* est en aiguilles orangées, et son *chloraure* en lamelles jaunes.

Iodométhylate de paraméthylquinaldine. — Aiguilles d'un jaune citron fondant à 236-237°. L'oxyde d'ammonium correspondant donne une matière colorante carmin, un *chloroplatinate* en aiguilles jaunes, un *chloraure* en aiguilles jaune citron et un *dichromate* en aiguilles orangées.

L. BV.

Sur quelques dérivés de la tétrahydroquinaldine; M. MÖLLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 342, p. 313). — *Nitronitrosotétrahydroquinaldine.* — Cette combinaison cristallisée se forme en même temps que le dérivé nitrosé; on peut aussi l'obtenir en traitant ce dérivé par de l'acide nitrique, de densité 1.4, étendu de deux fois son volume d'eau. Elle est en lamelles jaunes fondant à 152°.

Méthyltétrahydroquinaldine. — On fait agir à la température ordinaire molécules égales d'iodure de méthyle et de tétrahydroquinaldine; au bout de quelque temps le mélange se prend en une masse cristalline; on termine la réaction en chauffant quelques instants au bain-marie. Ce produit est un mélange d'iodhydrate de la nouvelle base et d'un peu d'iodométhylate de méthyltétrahydroquinaldine. On le dissout dans l'eau, on décompose la solution par une lessive alcaline et on agite avec de l'éther; on distille et il passe un liquide incolore bouillant à 247-248°.

Cette même base a été préparée en partant de l'iodométhylate de quinoléine par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhy-

drique: cette méthode a été indiquée par Feer et Königs (*Bull.*, t. 46, p. 175). Le chloroplatinate de cette base se décompose par l'eau.

La méthyltétrahydroquinaldine s'unit à l'iodure de méthyle quand on chauffe le mélange des deux liquides au bain-marie. Il se forme un iodométhylate qui cristallise très bien, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans l'éther. Il fond à 205°.

Cet iodure d'ammonium quaternaire se comporte à la manière ordinaire vis-à-vis de la potasse. On ne peut décomposer l'iodométhylate que par l'oxyde d'argent; on peut ainsi obtenir la base libre. Elle cristallise par évaporation, mais elle est très hygroscopique; elle est soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans le même dissolvant froid; elle fond au-dessus de 100°.

Elle donne un chloroplatinate cristallisant en aiguilles rouges et un chloraurate très soluble dans l'eau chaude, de couleur jaune citron. Le dichromate est en prismes hexagonaux.

Cette base se conduit à la distillation sèche comme la base similaire obtenue avec la pipéridine. Elle se dédouble en méthyltétrahydroquinoléine et alcool méthylique.

La même méthode a conduit l'auteur à la préparation de l'éthyltétrahydroquinaldine, qui bout à 256°, donne un chloroplatinate rouge, que l'ébullition décompose, et un iodométhylate, qui fond à 187°.

L. BV.

Sur la parabenzoylquinaldine et la paradiquinaldyle; E. HINZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 324). — L'auteur a appliqué la méthode de Doebner et Miller pour la synthèse de la quinaldine au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde en présence d'acide chlorhydrique. Il a remplacé l'aniline par la parabenzoaniline et la benzidine.

Action de la paraldehyde sur la parabenzoaniline. — On prépare la benzoaniline en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le phthalanile en présence du chlorure de zinc. Il se forme d'abord un phthalanile benzoylé $C^6H^5CO.C^6H^4Az=C^6H^4O^4$ qui, saponifié par la potasse, se dédouble en phtalate de potassium et benzoaniline.

On traite une molécule de benzoaniline par quatre fois la quantité correspondante d'acide chlorhydrique fumant, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout soit dissous. Dans la solution chaude on introduit, à l'aide d'un tube à brome, 4 molécules de paraldehyde et l'on chauffe cinq heures au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Puis on étend d'eau, on filtre et l'on soumet le tout

à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Pour se débarrasser de la benzoaniline inaltérée, on ajoute quelques gouttes de nitrite de sodium. On laisse refroidir, on filtre et l'on sature par de la lessive de soude. La base se précipite sous forme d'un précipité gris floconneux, qu'on sépare, qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique et que l'on met de nouveau en liberté. Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, la nouvelle base est en aiguilles incolores, fondant à 67-68°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, ainsi que dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole et le chloroforme. Elle distille sans décomposition au-dessus de 300°.

Son chloroplatinate contient $2H^2O$ qu'il perd à 100°; il est en aiguilles orangées; son dichromate est en aiguilles jaunes et son iodométhylate fond à 220°.

Cette base est différente de l'orthobenzoylquinaldine, qui a été préparée en partant de l'orthoamidoacétophénone et qui fond à 107-108°.

Action de la paraldéhyde sur la benzidine. — Un procédé analogue à celui que nous venons de décrire a fourni le paradiquinaldyle qui fond à 206-207°, est soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'acétone, peu soluble dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole. Cette base n'est pas volatile avec la vapeur d'eau et distille sans décomposition au-dessus de 360°.

Son chloroplatinate est en flocons cristallins contenant $2H^2O$. Le nitrate cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool; le chromate est en fines aiguilles jaunes.

L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 AVRIL 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Est nommé membre de la Société :

M. J. DE BOISSIEU, ingénieur civil des mines, 2, quai de la Guillotière, à Lyon.

Est proposé comme membre de la Société :

M. A. MÉNETREL, à Maizières, par Chevillon (Haute-Marne), présenté par M. FRIEDEL et le président de la chambre syndicale des produits chimiques.

Tout en reconnaissant l'antériorité de la publication faite par M. Friedel dans l'avant-dernière séance sur les isomères de l'acide camphorique, M. JUNGFLAISCH pense qu'il n'est pas inutile de faire connaître à la Société ses propres expériences sur le même sujet, celles-ci conduisant à des conclusions semblables par des moyens différents.

Reprenant il y a quelque temps l'étude qu'il avait ébauchée autrefois des transformations de l'acide camphorique sous l'influence de la chaleur, il s'est proposé tout d'abord de régulariser la séparation des produits engendrés simultanément dans ces circonstances; à cet effet, il a dressé les courbes de solubilité de ces derniers. Celles-ci indiquent pour l'acide gauche des solubilités beaucoup moindres que celles de l'acide droit, et pour l'acide mésocamphorique une solubilité considérable, surtout à chaud; pour l'acide optiquement neutre, obtenu en mélangeant l'acide gauche et l'acide droit en parties égales, la solubilité est inférieure à celle de l'acide mésocamphorique aux températures basses, puis devient identique vers 60°. Disposant d'une fort petite quantité d'acide gauche provenant du camphre de matricaire, il l'a comparé dans trois expériences, à 20° et à 30°, avec l'acide gauche de transformation : l'acide gauche du camphre de matricaire a présenté une solubilité différente de celle de ce dernier, mais égale à celle de

l'acide droit; l'acide de transformation n'est donc pas identique à celui de M. Chautard. Pour mieux établir ce fait, M. Jungfleisch a cherché à comparer les formes cristallines; il a préparé des cristaux très nets et volumineux qu'il met sous les yeux de la Société; or, l'acide gauche de transformation a donné, dans un mélange d'éther et de chloroforme, de magnifiques octaèdres dérivés d'un prisme droit, qu'on ne saurait confondre avec les cristaux d'acide gauche dessinés par M. Chautard. Opérant de même avec l'acide mésocamphorique, il a vu cet acide se séparer intégralement en acide camphorique droit et en acide gauche de transformation, dont les cristaux volumineux présentent des apparences tellement différentes qu'il est aisé de les séparer mécaniquement.

Toutefois, chacune des espèces de cristaux ayant varié beaucoup d'apparence dans certaines expériences, afin d'éviter toute erreur due au polymorphisme dont quelques observations directes lui indiquaient d'ailleurs l'existence, M. Jungfleisch a cru devoir procéder à des comparaisons méthodiques qui comprendraient aussi l'acide camphorique gauche de la matricaire. Ce sont les difficultés rencontrées dans la production du camphre de matricaire qui ont retardé le travail.

M. JUNGFLEISCH fait remarquer en terminant que les faits observés par M. Friedel, aussi bien que ceux qu'il a observés lui-même autrefois ou dans les présentes expériences, viennent à l'appui d'une opinion qu'il cherche à faire adopter depuis quelques années déjà, à savoir, que l'hémiédrie et le sens du pouvoir rotatoire étant mis à part, les variétés optiques d'un même corps ne sont pas nécessairement identiques, comme on l'enseigne généralement, mais peuvent différer considérablement de propriétés sans cesser cependant de former entre elles des combinaisons optiquement neutres.

M. FRIEDEL a observé que le nouvel acide camphorique gauche est dimorphe et se présente non seulement en octaèdres quadratiques, mais encore en lamelles rectangulaires qui présentent au microscope polarisant les caractères des substances orthorhombiques. Ces lamelles sont instables et se transforment par dissolution et cristallisation dans l'eau, et même spontanément à froid, en quelques heures, en octaèdres.

M. MALBOT adresse un mémoire sur la préparation du chlorure d'amyle par l'action de l'acide chlorhydrique très concentré sur l'alcool amylique, et un second sur la préparation et la purification de l'iodure d'amyle.

SÉANCE DU 3 MAI 1889.

Présidence de M. SUILLIOT.

Sont nommés membres de la Société :

M. HORTON et M. MÉNÉTRÉL.

Est proposé pour devenir membre résidant de la Société :

M. VEIGER (Alexandre), 322, rue Saint-Martin, présenté par M. le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques, et M. EXPERT-BESANÇON.

M. CURIE présente à la Société une nouvelle balance ayant pour effet de réduire dans une proportion considérable la durée des pesées. La pesée est effectuée de la façon ordinaire jusqu'au centigramme. Les divisions de celui-ci sont évaluées par la mesure du déplacement angulaire du fléau. L'extrémité de celui-ci porte une échelle divisée, et on lit au moyen d'un microscope la division à laquelle vient se fixer le fléau, ces divisions étant proportionnelles aux poids pour de faibles écarts angulaires. Un amortisseur à air, placé sous les plateaux, supprime les oscillations et permet au fléau de prendre immédiatement sa position d'équilibre; enfin on peut régler la sensibilité de la balance (et par suite la valeur d'une division de l'échelle graduée) par le déplacement d'une vis située sur l'aiguille.

M. ADRIAN, consulté par la direction des douanes sur la possibilité de distinguer le tannin à l'eau du tannin à l'alcool (ce dernier seul est soumis aux droits), a fait quelques expériences à ce sujet. Après quelques essais infructueux sur le dosage de l'acide gallique libre et de l'acide ellagique dans ces tannins, il a songé à les caractériser par la proportion de graisses et de résines qu'ils renferment. Ces tannins sont épuisés par l'éther, et le résidu de l'évaporation de l'éther, dissous dans une petite quantité d'alcool, est précipité par l'eau. Il a constaté que, dans ces conditions, les tannins à l'eau ne donnent pas de précipité, tandis que les tannins extraits par l'alcool, même faible (10 0/0), en donnent un.

M. ADRIAN rappelle ensuite des expériences qu'il a effectuées autrefois pour le dosage de l'alcool en présence de l'éther.

M. JOULIE a étudié une solution employée dans le traitement simultané du mildew et de la chlorose de la vigne. Elle se compose d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux auquel

on ajoute du carbonate de calcium. Dans ces conditions, le sulfate ferreux ne tarde pas à s'oxyder et est alors précipité par le carbonate de calcium. Or, le carbonate ferrique est à peu près sans action contre la chlorose de la vigne. Toutefois, M. Joulie a pu constater que l'on retrouvait encore du sulfate ferreux trois jours après avoir arrosé la plante avec cette solution.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 62. — *Procédé de dosage de l'aniline et de la monométhylaniline*; par MM. Frédéric REVERDIN et Ch. de la HARPE (1).

On emploie généralement dans l'industrie deux méthodes pour doser la *monométhylaniline* $C^6H^5Az \begin{smallmatrix} CH^3 \\ < \\ H \end{smallmatrix}$; l'une, basée sur l'élévation de température produite par l'introduction de l'anhydride acétique dans un mélange à essayer, n'est applicable qu'à des mélanges (mono et diméthylaniline) exempts d'aniline; l'autre basée sur la transformation de la monométhylaniline en *méthylphénylnitrosamine* $C^6H^5Az \begin{smallmatrix} CH^3 \\ < \\ AzO \end{smallmatrix}$ dues à Nölting et J. Boasson (2) et employées dans le cas où le mélange renferme en outre de l'aniline.

La première de ces méthodes ne peut être utilisée, comme on le sait, que dans le cas où le mélange renferme une faible proportion de monométhylaniline. Nous avons voulu nous assurer par nous-mêmes de la valeur de cette opinion que nous avons entendu émettre dans l'industrie et nous avons trouvé qu'elle est en effet parfaitement exacte. Lorsqu'on observe l'élévation de température produite par l'introduction de l'anhydride acétique dans un mélange renfermant quelques 0/0 seulement de monométhylaniline, le coefficient trouvé n'est plus applicable à des mélanges riches en monométhylaniline, comme on le verra pour les exemples suivants :

Nous avons constaté avec un mélange renfermant 2,82 0/0 de mono, que l'élévation de température est égale à 0,815° par 1 0/0 de mono.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1889, p. 387 à 407.

(2) *Ber. der deutsch. ch. Ges.*, 1877, t. 10, p. 795.

Un mélange de 9,36 0/0 mono nous a donné en employant le même coefficient un résultat concordant soit 9,57 0/0, tandis qu'un mélange à 29,55 0/0 mono donne une élévation de température qui correspondrait à 37,42 0/0 mono.

Ceci étant établi, nous avons examiné le dosage à la nitrosamine tel qu'il est indiqué dans les traités de chimie (G. Schultz, *Chimie des Steinkohlentheers*, t. I, p. 408). Ce procédé consiste à dissoudre le mélange à essayer, soit 10 grammes, par exemple, dans 20 centimètres cubes HCl et 125 centimètres cubes d'eau et à introduire peu à peu dans le liquide bien refroidi une solution renfermant 12,5 grammes de nitrite de sodium. On extrait par l'éther la méthylphénylnitrosamine formée dont le poids multiplié par 0,786 donne la quantité de monométhylaniline renfermée dans le mélange.

Après nous être servi à plusieurs reprises de cette méthode, nous avons soumis une certaine quantité de la nitrosamine ainsi obtenue à la distillation avec la vapeur d'eau dans le but de la purifier.

La *phénylméthylnitrosamine* $C^6H^5Az\begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ AzO \end{smallmatrix}$ pure se présente, ainsi qu'elle est décrite, sous forme d'une huile légèrement colorée en jaune; nous avons constaté en outre qu'elle se concrète à $+2^\circ$ et même quelquefois à une température supérieure en une masse de belles aiguilles enchevêtrées et avec un dégagement de chaleur tel que le thermomètre monte à $+14^\circ$. Elle fond ensuite vers $12-15^\circ$.

Après la distillation avec la vapeur d'eau dont nous venons de parler, nous avons remarqué que le liquide restant dans le ballon après en avoir chassé la nitrosamine est fortement coloré en jaune et laisse déposer par le refroidissement une quantité assez importante de belles aiguilles jaunes, fusibles à $102-103^\circ$, très probablement constituées par le *nitrophénylméthylnitrosamine* $C^6H^4AzO^2Az\begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ AzO \end{smallmatrix}$ déjà décrite par O. Fischer et E. Hepp (1). Il faut donc supposer que dans la réaction employée, il se forme, grâce à un excès de nitrite, de la nitrosamine nitrosée qui est ensuite oxydée en nitronitrosamine.

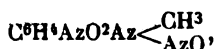
Après avoir constaté à plusieurs reprises dans nos essais de dosage la formation de ce composé ainsi que celle aussi de la *p.-nitrodiméthylaniline* $C^6H^3AzO^2Az\begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^3 \end{smallmatrix}$, longues aiguilles jau-

(1) *Deutsch. chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 2302.

ne soufre fusibles à 163°, déjà décrite par Schraube (1) Weber (2) et Wurster (3), nous avons fait réagir le nitrite de sodium en excès sur une solution bien refroidie de chlorhydrate de monométhylaniline pure. En essayant de distiller le produit de la réaction avec la vapeur d'eau après l'avoir épuisé par à l'éther, nous n'avons plus retrouvé de phénylméthylnitrosamine; mais, par contre, nous avons recueilli une forte quantité de nitronitrosamine. Il se forme en même temps dans cette réaction mais en plus petite quantité une huile rougeâtre que nous n'avons pas encore examinée de plus près.

Signalons à ce sujet une réaction qui permet de distinguer la nitrosonitrosamine de son produit d'oxydation et qui est sans doute applicable d'une manière générale pour différencier les amines paranitrosées des nitrosamines ou des amines nitrées. On fait réagir l'acide gallique sur la substance à examiner, en solution dans l'acide acétique à 50 0/0 à la température du bain-marie, pendant quelques heures. La nitrosonitrosamine donne dans ce cas, quoique lentement, la réaction colorée de la galloxyaniline tandis que son produit d'oxydation, la nitronitrosamine ne le donne pas : le liquide reste absolument jaune pur.

La formation de la nitrophénylméthylnitrosamine



dont le poids moléculaire = 181, tandis que celui de la phénylméthylnitrosamine = 136, est comme on le comprend une cause d'erreur dans le dosage de la monométhylaniline par la méthode en question. Dans un dosage fait par ce procédé avec un mélange renfermant 56,28 0/0 de monométhylaniline, nous avons trouvé une quantité de nitrosamine correspondant à 56,17 0/0 de monométhylaniline, résultat absolument exact en apparence; mais après avoir soumis la nitrosamine recueillie à la distillation avec la vapeur d'eau, nous avons retrouvé dans le ballon où la distillation avait été effectuée, et séparé par simple filtration une quantité de cristaux égale à 10 0/0 du poids de la nitrosamine; dans ce cas, la constatation de ces 10 0/0 de nitronitrosamine abaisse la teneur trouvée en monométhylaniline de 1,5 0/0, mais il faut considérer qu'il est resté encore une certaine quantité de base nitronitrosée dans les eaux de filtration et en outre qu'elle peut se former en propor-

(1) *Deutsch. chem. Ges.*, 1885, t. 8, p. 620.

(2) *Ibid.*, 1877, t. 10, p. 761.

(3) *Ibid.*, 1879, t. 12, p. 529.

tion variable suivant les conditions dans lesquelles on opère et surtout suivant la composition du mélange à analyser.

Ces faits nous ont donc engagés à chercher un autre procédé de dosage, et nous nous sommes attachés à rechercher une méthode qui permit de doser non seulement la monométhylaniline, mais encore l'aniline.

Nous avons d'abord essayé de séparer l'aniline d'un mélange des trois bases en supposant que les sels d'aniline étant naturellement plus stables que ceux de mono ou de diméthylaniline, on pourrait trouver un sel d'aniline qui ne se décomposerait pas à la distillation avec la vapeur d'eau en présence du même sel des autres bases. Nous avons reconnu après de nombreux essais que cette voie est impraticable, mais il nous paraît intéressant néanmoins de signaler quelques-unes des expériences faites à ce sujet.

L'acétate, le succinate, le tartrate, le citrate, l'oxalate neutre d'aniline se décomposent totalement ou en partie à la distillation avec la vapeur d'eau, tandis que l'oxalate acide ne se décompose que très faiblement; on retrouve dans les eaux de distillation des traces d'aniline décelables seulement par la réaction extrêmement sensible du chlorure de chaux. L'oxalate de diméthylaniline se décomposant quoique lentement par la vapeur d'eau, nous espérions qu'en distillant un mélange d'oxalate d'aniline et de diméthylaniline cette dernière seule passerait, mais tel n'est pas le cas. Lorsqu'on distille avec la vapeur d'eau un mélange de 5 grammes d'aniline, 5 grammes de diméthylaniline, 8 grammes d'acide oxalique, on recueille un mélange renfermant une quantité notable d'aniline; le même fait se présente avec le sulfate, un mélange de 1^{re}, 84 d'aniline, 45 grammes de diméthylaniline 8^{cc}, 6 H²SO⁴ au 1/3 et la quantité nécessaire d'eau, nous a fourni à la distillation un produit renfermant une forte proportion d'aniline; la diméthylaniline déplace donc une certaine quantité d'aniline.

Nous avons alors cherché à doser directement l'aniline dans le mélange des trois bases et nous sommes arrivés à un très bon résultat, comme on le verra plus loin, en la transformant en chlorure de diazobenzine et déterminant la quantité formée au moyen d'une solution titrée de sel R (sel de sodium de l'acide β -naphtoldisulfoné).

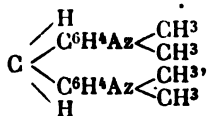
Il ne nous restait donc plus qu'à trouver un moyen de doser la monométhylaniline dans le mélange dont la teneur en aniline était déterminée. Nous avons trouvé qu'on arrivait à un résultat très exact en traitant le mélange par un poids connu d'anhydride acétique et déterminant par une liqueur titrée de soude l'excès d'an-

hydride acétique ; la réaction doit se faire dans certaines conditions qui sont indiquées plus loin.

L'anhydride acétique et l'acide acétique à 100 0/0 chauffés avec l'aniline ou la diméthylaniline donnent lieu à des réactions qui rendraient le dosage erroné si l'on n'avait pas soin de l'effectuer à la température ordinaire.

Lorsqu'on chauffe l'aniline avec un fort excès d'anhydride (2 parties d'anhydride pour 1 partie d'aniline) pendant deux heures, on trouve que la quantité d'acide consommé est de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire pour la formation de la mono-acétaniline ; nous supposons qu'il se forme, dans ce cas, de la diacétaniline, ce qui est fort probable, car Gumpert (1) dit avoir obtenu ce produit en chauffant sous pression à 130° un mélange d'aniline et d'anhydride acétique.

Lorsqu'on chauffe longtemps dans les mêmes conditions la diméthylaniline, même avec l'acide acétique à 100 0/0 en fort excès (5 p. d'acide pour 1 p. de diméthylaniline), le liquide se colore en violet bleu et il se forme une assez forte proportion d'une base possédant tous les caractères du *tétraméthyldiamidodiphénylméthane*,



lequel prend naissance dans un grand nombre de réactions au moyen de la diméthylaniline. Cette base qu'on retire du produit de la réaction en le rendant légèrement alcalin, distillant l'excès de diméthylaniline avec la vapeur d'eau et extrayant par l'éther, est insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides, la benzine, le chloroforme et l'alcool. Elle cristallise dans l'alcool pur ou légèrement étendu en petits feuillets blancs, fusibles à 86-87°. La solution de ses sels est précipitée par les alcalis et donne par oxydation au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium une forte odeur de quinone. Le bioxyde de manganèse ou le bioxyde de plomb introduits dans sa solution acétique y développent une coloration violet bleu intense, qui passe assez rapidement au jaune brun lorsqu'on opère en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Enfin, une très petite quantité de la solution alcoolique de cette base disposée sur du papier à filtrer imbibé d'une solution d'iode, y produit une coloration vert émeraude.

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. 32, p. 294.

Toutes ces réactions caractérisent suffisamment le tétraméthylidiamidodiphénylméthane (Dœbner (1) et autres).

L'anhydride acétique réagissant en excès et à la température ordinaire sur l'aniline ou la monométhylaniline, transforme intégralement ces bases en mono-acétanilide et en méthylacétanilide, tandis qu'il est inactif envers la diméthylaniline dans les conditions où nous opérons. Lorsqu'on laisse en contact un peu longtemps et à la température ordinaire la diméthylaniline et l'anhydride acétique, il se forme déjà, mais en fort petite quantité, la base dont nous avons parlé plus haut.

Voici donc la *méthode de dosage de l'aniline et de la monométhylaniline* à laquelle nous nous sommes arrêtés.

Dosage de l'aniline. — On pèse 7 à 8 grammes du mélange à analyser qu'on dissout dans 28 à 32 centimètres cubes HCl et la quantité d'eau nécessaire pour avoir un volume total de 100 centimètres cubes. D'autre part, on prépare une solution de sel R, renfermant par litre la quantité correspondant à 10 grammes environ de naphтол.

On mesure 10 centimètres cubes de la solution des bases qu'on étend avec un peu d'eau et de glace, puis on y introduit une quantité de nitrite de sodium capable de diazoter complètement le mélange en supposant qu'il ne renferme que de l'aniline. On verse ensuite le produit de la réaction dans une quantité mesurée de la solution de sel R additionnée d'un excès de carbonate de soude et on opère par tâtonnements jusqu'à ce que la matière colorante ayant été précipitée par le sel marin, les eaux de filtration ne donnent plus de coloration rouge par l'addition, soit de sel R, soit de chlorure de diazobenzine. D'après la quantité de sel R employée pour arriver à ce résultat on détermine la proportion d'aniline renfermée dans le mélange.

Un mélange contenant 10,76 0/0 d'aniline nous a fourni par cette méthode, les résultats suivants : 10,24 0/0 et 10,40 0/0.

Dosage de la monométhylaniline. — On pèse dans un petit ballon pouvant être placé sur un bain-marie et relié à un réfrigérant ascendant, 1 à 2 grammes du mélange à analyser ; on introduit dans le liquide aussi rapidement que possible une quantité connue d'anhydride acétique correspondant à peu près au double du poids de mélange (nous renfermons notre anhydride acétique, pour plus de facilité, dans un petit flacon compte-gouttes que nous pesons avant et après l'introduction de l'anhydride dans le mélange pour

(1) *Deutsch. chem. Ges.*, 1872, t. 42, p. 811.

connaître exactement le poids employé). On réunit le ballon au réfrigérant ascendant et on laisse réagir à la température ambiante pendant une demi-heure, on introduit ensuite dans le ballon environ 50 centimètres cubes d'eau et on chauffe au bain-marie pendant trois quarts d'heure, de manière à décomposer entièrement l'excès d'anhydride acétique.

On refroidit, on amène la liqueur à un volume connu et on titre l'acide acétique qu'elle renferme au moyen d'une solution titrée de soude et en se servant de phénolphthaléine comme indicateur. On calcule ensuite à quelle quantité de monométhylaniline correspond l'anhydride acétique consommé, après en avoir défalqué naturellement la quantité nécessaire pour acétifier l'aniline renfermée dans le mélange.

Voici du reste, à titre d'exemple, l'un de nos dosages :

Mélange employé.....	1,624
Anhydride acétique.....	3,2486
Anhydride acétique en excès obtenu par le dosage...	3,0702

Ce mélange renfermant, d'après le dosage de l'aniline par notre méthode, 10,30 0/0 de cette base, soit 0,1675, nous établissons, pour trouver la quantité d'anhydride acétique qui a dû être consommée pour acétifier l'aniline, la proportion suivante :

$$93 : 51 = 0,1675 : x \quad \text{d'où} \quad x = 0,0919.$$

Nous retranchons ce poids du poids total de l'anhydride acétique

$$3,2486 - 0,0919 = 3,1577.$$

Nous déduisons de ce nombre l'excès d'anhydride trouvé par le dosage, soit

$$3,1577 - 3,0702 = 0,0875,$$

Puis, au moyen de la proportion suivante, nous trouvons à quelle quantité de monométhylaniline correspond 0,0875 d'anhydride acétique

$$51 : 107 = 0,0875 : x \quad \text{d'où} \quad x = 0,1835,$$

soit 11.28 0/0 de monométhylaniline.

Le mélange à analyser, que nous avons préparé avec les bases pures, renfermait les proportions suivantes :

	Teneur réelle.	Trouvé.
Aniline.....	10.42 0/0	10.30 0/0 par dosage au sel R.
Monométhylaniline.	10.97	11.28 par dosage à l'anhyd.acét.
Diméthylaniline....	78.61	78.42 par différence.
	100.00	100.00

On voit par cet exemple que cette méthode de dosage ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude. La diméthylaniline pure qui nous a servi pour faire la détermination nécessaire passait entièrement à la distillation à la température constante de $192-193^{\circ}$ et ne donnait aucune élévation de température avec l'anhydride acétique.

Le monométhylaniline a été préparé par saponification de méthylacétanilide absolument pure, et enfin l'aniline a été retirée de l'aniline pure de commerce par plusieurs rectifications.

N° 83. — Préparation du chlorure d'amyle à l'aide de l'alcool amylique saturé d'acide chlorhydrique et chauffé en vase clos avec une forte dose d'acide chlorhydrique très concentré ; par M. H. HALBOT.

M. Cahours a préparé le chlorure d'amyle pur, à l'aide du perchlorure de phosphore. M. Guthrie a proposé de distiller l'alcool amylique traversé par un courant d'acide chlorhydrique et de recommencer plusieurs fois la même opération. Le produit devait ensuite être lavé à l'acide chlorhydrique et rectifié. La pureté de l'éther ainsi préparé a été contestée.

Cependant, il m'a été très facile, après plusieurs essais, d'obtenir rapidement le chlorure d'amyle pur, à l'aide de l'acide chlorhydrique. J'avais d'abord chauffé, en tube scellé, à $110-120^{\circ}$ de l'alcool amylique parfaitement saturé d'acide chlorhydrique. L'action s'arrête au bout de très peu temps. L'acide est alors épuisé, mais il reste beaucoup d'alcool. Il n'y avait pas assez d'acide, au début. C'est effectivement ce que montre le titrage.

Un litre d'alcool amylique était devenu par la saturation $1^{\text{re}}, 70$; soit une augmentation de dix-sept centièmes. Au titrage : $1^{\text{re}} = 0^{\text{r}}, 30$ d'acide sulfurique. Chaque centimètre cube d'alcool a donc reçu la valeur de $0^{\text{r}}, 351$ d'acide sulfurique ; il lui en faudrait $0^{\text{r}}, 556$; il manque donc $0^{\text{r}}, 205$, soit les six dixièmes de la quantité déjà introduite. D'ailleurs, il en faut davantage pour élever la limite de l'éthérification.

A cet effet, j'ai ajouté à l'alcool déjà saturé, à peu près son demi-volume d'acide chlorhydrique très concentré ($1^{\text{re}} = 0^{\text{r}}, 7$ d'acide sulfurique). Après plusieurs essais, j'ai déterminé avec plus de précision la dose additionnelle, par la condition que le titre de la couche aqueuse fût, à la fin, très voisin de $0^{\text{r}}, 4$ d'acide sulfurique.

Cette disposition est tellement efficace qu'elle rend l'éthérification à très peu près intégrale, et en un temps très court.

J'ai vu, en effet, le chlorure d'amylo apparaitre en couche surnageante, et se former entièrement en quinze minutes.

Lorsque les proportions sont bien observées, le chlorure d'amylo est complètement exempt d'alcool amylique, et ne retient pas d'acide chlorhydrique. Lavé avec son volume d'acide chlorhydrique concentré, il ne diminue pas de volume. Si on le lave alors avec de l'eau, on enlève les derniers traces d'acide; et l'eau se sépare ensuite spontanément, sans qu'on ait besoin de chlorure de calcium.

Dans une opération, effectuée à 120-130°, j'ai obtenu du chlorure d'amylo distillant entièrement, dans un appareil Le Bel, à 97-98°.

Dans une autre opération, où j'avais porté la température à 150°, j'ai eu des produits de queue, passant bien au-dessus du point d'ébullition de l'alcool amylique. Mais la partie principale (900 centimètres cubes pour un litre d'alcool) distillait à 97-98°. C'est la température indiquée par M. Le Bel pour le chlorure dextrogyre de l'alcool amylique lévogyre. La densité est 0,88 à 17°; elle coïncide sensiblement avec la valeur indiquée par M. Le Bel : 0,886 à 0°.

Cependant l'alcool amylique que j'ai employé est dextrogyre, et le chlorure d'amylo qu'il a fourni est inactif. Les produits de queue, au contraire, sont légèrement actifs.

N° 64. — Sur la préparation et la purification de l'iodure d'amylo; par M. H. HALBOT.

J'ai préparé l'iodure d'amylo, en opérant sur 240 centimètres cubes d'alcool amylique, 20 grammes de phosphore rouge et 200 grammes d'iode.

Le produit contenait une quantité notable d'alcool amylique, qu'il serait très difficile de séparer par distillation. Je n'ai pas hésité à me servir d'acide chlorhydrique très concentré pour éliminer l'alcool. En employant volumes égaux d'acide et d'éther, l'alcool passe entièrement dans l'acide, et on peut le mettre en évidence, en reprenant la liqueur acide à part, et l'étendant de son volume d'eau.

Ce procédé de lavage permet de suivre commodément la marche de l'éthérification.

Ainsi, dans une opération, il y avait eu une période de soubresauts, dans laquelle il passait d'épaisses vapeurs d'iode; puis une période calme dans laquelle les vapeurs étaient parfaitement incolores. Le produit recueilli dans la première période mesurait 204 centimètres cubes; sa densité était 1,38 à 23°; additionné de son

volume d'acide chlorhydrique fort, il diminuait de 42 centimètres cubes. Il contenait donc un cinquième d'alcool. Le produit recueilli dans la seconde période mesurait 46 centimètres cubes et ne contenait que un dixième d'alcool.

La densité de l'éther exempt d'alcool était 1,49 à 24°. L'alcool amylique est l'impureté dont il importe le plus de débarrasser l'iodure d'amylo, et il est heureux qu'on puisse le faire par un simple lavage à l'acide chlorhydrique concentré. Mais il existe d'autres impuretés, qu'on retrouve dans la préparation des éthers simples, en général, et qui sont constituées, en partie, par les éthers : $\text{HR}(\text{C}_6\text{H}_5)_m$ correspondants aux polymères du carbure C_6H_6 isologue de l'alcool primitif.

Ces produits sont beaucoup plus instables que l'éther principal. L'iodure d'amylo, chargé d'iodhydrates de polyamylènes, rougit bientôt, même à l'obscurité.

Lorsqu'on le distille, il passe de 143-147°, puis la température s'élève rapidement et il se forme d'épaisses vapeurs violettes. Après plusieurs rectifications, les vapeurs d'iode n'apparaissent plus pendant la distillation, et l'iodure d'amylo se conserve incolore.

N° 65. — Sur les oxydes de manganèse obtenus par la voie humide (1^{re} partie); par M. Alexandre GORGEU.

Action de l'air sur le protoxyde de manganèse hydraté. — Le protoxyde de manganèse hydraté obtenu en précipitant une solution de sel manganoux, employée en excès, par de la potasse ou de la soude exemptes de carbonate, et agité pendant plus de quinze jours au contact de l'air pur, se transforme en un suroxyde hydraté, amorphe, exempt d'alcali, et de couleur amadou. Le suroxyde déposé au contact de l'air, par la solution ammoniacale de l'oxyde manganoux, affecte la forme de grains mamelonnés noirs ou bruns.

Je crois avoir démontré (1) que ces suroxydes sont formés par une combinaison définie d'acide manganoux et de protoxyde, dont la composition est exprimée par la formule $\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}$. L'oxydation opérée au bain-marie produit le même composé. Ce manganite ne cède pas de protoxyde à une solution saturée de sel ammoniac étendue de 3 à 4 volumes d'eau, solution capable cependant de dissoudre aisément l'oxyde manganoux hydraté; traité à plusieurs

(1) *Comptes rendus*, t. 84, p. 177 (Sur la capacité de saturation de l'acide manganoux).

reprises par l'acide azotique étendu et bouillant, il lui cède ses deux équivalents de protoxyde et laisse insoluble, à peu de chose près, la quantité théorique d'acide manganoux, à l'état hydraté.

Les quantités d'oxygène, en sus de MnO , déduites des analyses des manganites précédents, supposés anhydres, ont varié de 6,9 à 7,3 centièmes (la proportion exigée par la formule $MnO^{22}MnO$ est de 7 centièmes). Ces manganites saturés, séchés dans le vide, retiennent toujours une certaine quantité d'eau, comprise entre 2 et 7 centièmes et variable avec le mode de préparation employé.

Si l'air est remplacé par l'oxygène, cinq jours d'agitation suffisent pour épuiser l'oxydation. On produit ainsi un suroxyde encore amorphe, jaune brunâtre, renfermant 7,5 à 8,1 d'oxygène, notablement plus riche que $MnO^{22}MnO$, mais encore bien éloigné du manganite MnO^3MnO (Mn^2O^3) qui, anhydre, contient 10,10 0/0 d'oxygène en sus du protoxyde.

L'oxydation de l'oxyde manganoux opérée, non plus en présence d'un excès de sel de manganèse, mais au lieu d'une solution contenant un excès de potasse, de soude ou d'ammoniaque, donne naissance à un suroxyde de couleur brune plus ou moins foncée, exempt d'alcali et ne renfermant que 7,2 à 8 centièmes d'oxygène tant que l'eau mère ne contient que de faibles proportions 1/100 à 3/100 de base soluble; lorsque la quantité d'alcali devient très forte, la proportion d'oxygène peut atteindre 14 centièmes et plus. Dans ce cas, les manganites formés retiennent, à l'état de combinaison, une quantité d'alcali qui peut atteindre 10 centièmes.

En présence de l'eau de barite, employée en excès, les suroxydes obtenus ont toujours été plus riches en oxygène que ceux qui, dans des conditions analogues, avaient été préparés avec les bases alcalines. Ainsi, en opérant l'oxydation au sein d'eaux mères saturées de baryte ou ne renfermant que notablement ou peu de cette base, on a obtenu des manganites dans lesquels les suroxydes de manganèse, ramenés à l'état anhydre, contenaient 17, 14 et 9 centièmes d'oxygène ou, en d'autres termes, 93, 76, 50 centièmes d'acide manganoux. Dans ces expériences, on a quelquefois obtenu des cristaux très nets renfermant du protoxyde de manganèse, de l'oxygène en excès et de la baryte. Je me propose de consacrer à leur examen une note particulière; dès que j'aurai pu les isoler convenablement.

Le procédé de régénération des bioxydes de manganèse dû à M. Weldon repose sur l'influence qu'exerce la présence d'un excès de chaux sur l'oxydation à l'air du protoxyde de manganèse hydraté.

Une note spéciale, faisant suite à ce travail, est consacrée à l'étude des produits oxydés résultant de l'action de l'air sur le carbonate de manganèse.

Action de l'air sur les solutions aqueuses des sels manganoux. —

Les solutions aqueuses modérément concentrées de sulfate, d'azotate, d'acétate, de chlorure, de bromure et d'iodure de manganèse pures et neutres, se troublent au contact de l'air. Il en est de même lorsqu'on opère sur leurs solutions acides préalablement bouillies avec un excès de sulfure manganoux précipité. Cet effet se produit quelquefois lentement dans l'obscurité, plus rapidement au grand jour et surtout au soleil; on ne le constate plus sur les solutions refroidies dans l'hydrogène pur.

Après huit ou dix jours d'exposition à la lumière et d'agitation à l'air, les dépôts formés n'augmentent plus, et les liqueurs surnageantes ne se troublent pas de nouveau au contact de l'air ou de l'oxygène. Ces dépôts sont grenus ou spongieux, amorphes ou cristallisés et de couleur brune plus ou moins foncée.

L'analyse de plusieurs de ces précipités, séchés à l'air, a donné les résultats suivants :

	Acétate.	Chlorure.	Azotate.
MnO	77.15	72.8	71.10
O	8.50	7.6	9.20
HO par différence	14.35	19.6	19.70
O dans suroxydation, anhydre	9.92	9.5	11.40

Les manganites MnO^2MnO , $3\text{MnO}^22\text{MnO}$ exigent 10,10 et 11,90 d'oxygène.

Le produit de la décomposition au contact de l'air des solutions d'acétate et de chlorure, est donc le manganite MnO^2MnO , combiné à des quantités d'eau variables; celui de l'azotate se rapproche du manganite $3\text{MnO}^22\text{MnO}$. Ces composés lavés à l'eau chaude, ne retiennent pas une trace de l'acide contenu dans les sels qui ont servi à leur préparation.

Les quantités de manganèse ainsi précipitées de solutions renfermant 2 à 3 centièmes de ce métal à l'état de dissolution saline, sont bien peu importantes et sont les mêmes au sein de l'air et de l'oxygène. Lorsqu'on les compare aux quantités de métal contenues dans les eaux mères, on constate qu'elles varient de 1 à 2 millièmes pour le sulfate, l'azotate, le chlorure; avec l'acétate, la proportion atteint 5 à 7 millièmes. L'action exercée par les solutions sur les papiers réactifs est sensiblement la même avant et après la précipitation.

Les solutions saturées à froid des sels de manganèse à acides énergiques, sulfate, azotate, chlorure, se troublent encore au contact de l'air, mais plus lentement, et le dépôt, après un ou cinq mois, est trois à cinq fois moins abondant que celui qui se forme dans les solutions étendues.

Le double fait que la proportion de manganèse précipité est plus forte dans la solution d'un sel à acide peu énergétique, l'acétate, que dans les solutions des sels à acides énergiques et que, dans les dernières, cette proportion diminue à mesure qu'elles sont plus concentrées, porte à croire que la décomposition sous l'influence de l'air des sels manganoux dissous, est provoquée par la dissociation partielle qu'éprouvent les sels de manganèse, par le fait seul de leur dissolution dans l'eau, dissociation mise en lumière par M. Berthelot.

M. Bucholz (Wurtz, *Dict. de Chimie*) a signalé, bien avant moi, le fait de l'altération du chlorure manganoux dissous et la formation d'un dépôt de sesquioxyde de manganèse.

L'action de l'air sur les solutions d'iodure de manganèse est accompagnée de circonstances particulièrement intéressantes et résultant de deux causes : la décomposition de l'acide iodhydrique mis en liberté avec dissolution de l'iode mis à nu dans l'iodure intact, et en second lieu, la propriété que possèdent les solutions concentrées de l'iodure, de dissoudre une quantité notable des manganites $\text{MnO} \cdot \text{MnO}$ et $\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}$. Une note spéciale sera consacrée à l'examen des produits amorphes ou cristallisés, auxquels donne naissance l'iodure abandonné au contact de l'air ou bouilli avec les suroxydes de manganèse.

Les solutions aqueuses de sulfate, d'azotate, de chlorure, de bromure et d'iodure manganoux, peuvent être concentrées fortement à feu nu, sans éprouver de notable décomposition ; il n'en est pas de même avec celles de l'acétate. Les solutions neutres de ce sel, bouillies dans des vases largement ouverts, se décomposent partiellement : elles dégagent de l'acide acétique et laissent déposer une quantité notable de suroxyde brun, amorphe et hydraté.

L'analyse de deux de ces précipités, séchés à l'air, a donné les résultats suivants :

MnO..	88.80	36.02
O	6.67	7.09
HO par différence	4.53	6.89
O dans suroxydation anhydre	6.99	7.60

Le manganite formé est donc bibasique, $\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}$, et son état d'hydratation variable.

Dans cette décomposition de l'acétate sous l'influence combinée de la chaleur et de l'air, l'acide se dégageant dans l'atmosphère, il était facile de prévoir que le protoxyde mis en liberté subirait, au contact de l'air, la même transformation que le protoxyde ordinaire et donnerait naissance, comme celui-ci, à un manganite saturé et hydraté.

Action de l'iode sur l'oxyde et les sels manganoux dissous. — Une solution au 1/10 d'iodure de potassium, saturée d'iode, n'agit que faiblement sur le protoxyde de manganèse hydraté; après huit jours d'exposition du mélange au grand jour, on n'a trouvé qu'une petite quantité de manganèse dans la solution filtrée. L'action de la solution iodée sur le carbonate manganoux est encore plus faible : on n'a pas observé de dégagement d'acide carbonique après quarante-huit heures de contact entre les deux substances; après dix mois il ne s'était encore formé que peu d'iodure. La solution iodée n'agit pas sur l'acétate et le chlorure dissous; après dix mois on n'a pas constaté la formation d'une proportion notable de suroxyde de manganèse.

L'iode agit donc faiblement sur l'hydrate de protoxyde de manganèse, à peine sur le carbonate et nullement sur l'acétate et les sels à acides énergiques du manganèse.

Action du chlore et du brome sur l'oxyde, le carbonate et l'acétate manganoux. — Lorsqu'on verse peu à peu et on agitant constamment de l'eau de chlore dans de l'eau contenant en suspension une quantité de protoxyde de manganèse hydraté surpassant 4 équivalents d'oxyde pour 1 de chlore, on observe que le chlore est immédiatement absorbé. Après avoir laissé l'acide manganoux formé pendant quarante-huit heures avec l'excès de protoxyde pour laisser à la saturation le temps de s'effectuer, on a traité le dépôt par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque étendue de 3 à 4 volumes d'eau et destinée à dissoudre l'excès de protoxyde. La partie insoluble, lavée et séchée à 120°, a présenté la composition suivante :

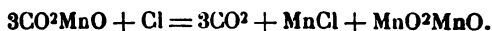
$$\text{MnO} = 86,30; \quad \text{O} = 7,27; \quad \text{HO} = 6,43.$$

Ce manganite ramené à l'état anhydre, renfermait donc 7,70 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde; c'était donc du manganite $\text{MnO}^{32}\text{MnO}$ à peu près pur dont la formation est exprimée par l'équation :



L'action de l'eau de chlore exercée sur un grand excès de carbonate manganoux est plus lente. La partie insoluble analysée

après quarante-huit heures de repos et lavage subséquent, est composée de carbonate en excès et d'un suroxyde qui, supposé anhydre, contient 10,20 à 10,40 centièmes d'oxygène en sus du MnO ; cette fois la saturation de l'acide manganoux est incomplète, et la réaction est traduite par l'équation :



En faisant réagir un courant lent de chlore sur une dissolution d'acétate contenant 10 à 15 centièmes de sel cristallisé, le chlore agit encore directement, la décomposition de l'acétate est immédiate; mais, dans cette expérience, l'acide acétique mis en liberté restant dans la liqueur, le manganite formé est plus acide que le précédent, et d'autant plus que la proportion d'acide, par rapport au volume du mélange, est plus forte : on a obtenu des suroxydes s'approchant des manganites $3(\text{MnO}^2)$, MnO ou $5(\text{MnO}^2)\text{MnO}$ au sein de mélanges dont les eaux mères renfermaient environ 1 ou 6 centièmes d'acide acétique.

Dans les trois cas, si l'on continue à ajouter du chlore, on ne parvient au bioxyde que très lentement en passant par une série de manganites de plus en plus pauvres en protoxyde.

Le carbonate de manganèse m'a paru se prêter mieux que les autres combinaisons du manganèse à l'examen détaillé de cette action graduée du chlore. Les faits observés m'ont paru assez intéressants pour être rapportés ici.

Après une addition suffisante de chlore, le carbonate restant en excès, on produit, ainsi qu'il a été dit précédemment, le manganite MnO^2MnO ; en continuant à verser l'eau de chlore, on constate que son action s'exerce directement sur le carbonate, puis sur le manganite monobasique jusqu'à ce que l'on ait donné naissance à l'un des manganites $4(\text{MnO}^2)\text{MnO}$ ou $5(\text{MnO}^2)\text{MnO}$, suivant l'une des équations suivantes :

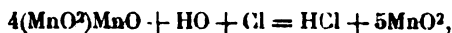


Pendant le cours et jusqu'à la fin de cette seconde partie de la réaction, le mélange reste neutre, et l'on retrouve à l'état de chlorure la quantité de chlore qui correspond exactement au poids de l'oxygène fixé dans le suroxyde.

A partir de ce moment, l'oxydation devient très lente, même au grand jour; le chlore ne paraît plus agir sur le protoxyde de manganèse combiné, puisqu'il ne se produit plus de chlorure, mais seulement de l'acide chlorhydrique, et l'oxydation finale, qui atteint

presque le bioxyde après plusieurs semaines, s'effectue « comme si » elle devait être attribuée à l'action de l'oxygène naissant résultant de la décomposition de l'eau par le chlore. Elle est favorisée ou retardée par les mêmes causes qui accélèrent ou ralentissent l'action du chlore sur l'eau : elle se produit plus facilement au grand jour, au soleil et à 0° que dans l'obscurité où à la température ordinaire ; plus vite dans les flacons blancs que dans ceux qui sont violets.

Cette troisième phase de l'expérience est exprimée par l'une des équations :



La quantité de chlore retenue par l'eau mère sous forme d'acide chlorhydrique est supérieure de 1/2 à 3 centièmes à celle qu'exige le poids d'oxygène fixé dans le suroxyde. Cela est dû à ce que, pendant les heures où l'on n'agit pas les mélanges, l'oxygène produit dans les couches supérieures de l'eau mère n'y trouvant pas de corps à oxyder se dégage dans l'atmosphère.

Le brome agit de même que le chlore sur le protoxyde, le carbonate et l'acétate manganoux. Il produit finalement du bioxyde à peu près pur, mais plus lentement qu'avec le chlore dans les mêmes conditions.

L'action décomposante du brome sur l'eau, notablement moins énergique (1/3 environ) que celle du chlorure, explique nettement cette différence dans la rapidité de l'oxydation obtenue avec le brome.

On peut encore produire des suroxydes de manganèse hydratés par l'action du chlore et du brome sur les solutions de sulfate, de chlorure et d'azotate de manganèse ; par la décomposition spontanée des chlorate et bromate manganoux ; par l'électrolyse des sels de manganèse, etc. Mais ce ne sont plus, à proprement parler, des manganites que l'on obtient ainsi, mais plutôt des acides manganoux impurs. Leur teneur en oxygène n'est inférieure que de 17 à 4 millièmes à la quantité, 18,35 0/0, exigée par la formule MnO^2 . L'analyse et l'examen de ces suroxydes feront l'objet d'une publication prochaine sur l'acide manganoux.

Conclusion. — L'acide manganoux hydraté au contact d'un excès de protoxyde de manganèse précipité, produit le manganite saturé $\text{MnO}^2 \cdot 2\text{MnO}$; mis en présence d'un excès de carbonate manganoux, il ne peut donner naissance qu'au manganite acide $\text{MnO}^2 \cdot \text{MnO}$; enfin au sein des solutions neutres, et maintenues telles, des sels de

manganèse à acides énergiques, l'acide manganoux n'absorbe que la quantité de protoxyde correspondant à l'un des manganites acides $4(\text{MnO}^2)\text{MnO}$ ou $5(\text{MnO}^2)\text{MnO}$.

N° 66. — Action de l'air sur le carbonate de manganèse. — Cette action peut-elle donner naissance à quelques-uns des bioxydes naturels; par M. Alexandre GORGEU.

M. Boussingault termine par les conclusions suivantes un travail publié en 1882 « sur l'apparition du manganèse à la surface des roches » (*Ann. de Ch. et de Phys.*, t. 37, p. 289, 5^e série).

« La mer, les fleuves contiennent donc de l'acide carbonique favorisant la dissolution des carbonates insolubles... Les carbonates des protoxydes de fer et de manganèse, une fois en contact, soit avec l'oxygène de l'air, soit avec l'oxygène dissous dans l'eau, sont modifiés dans leur constitution par la suroxydation de leurs bases: le carbonate ferreux produit un sesquioxyde rouge; le carbonate manganoux, un bioxyde noir ou un sesquioxyde. C'est probablement à cette expulsion de l'acide carbonique que les granites de l'Orénoque, les syénites de la mer Rouge, les roches cristallines du Congo, etc., doivent, dans quelques circonstances, l'enduit de manganèse qui recouvre leur surface. »

M. Dieulafoy, en 1885, termine ainsi un mémoire publié dans les *Comptes rendus* « sur l'application de la théorie thermique à l'explication des phénomènes géologiques ».

De toutes les combinaisons naturelles du manganèse, le bioxyde est celle qui, pour se former, dégage le plus de chaleur, c'est donc celle qui représente l'état d'équilibre stable définitif; c'est vers elle, par conséquent, que doivent tendre toutes les autres combinaisons (MnO , MnS , CO^2MnO) quand elles restent au contact de l'eau et de l'oxygène en excès, c'est-à-dire au contact de l'air. L'observation géologique sur les lieux montre que si la peroxydation du minéral n'est pas complète, la cause en est à la nature peu perméable des terrains qui enserrrent les minerais, ou à la compacité du minéral lui-même.

M. Dieulafoy, plus affirmatif en ce point que M. Boussingault, admet donc que le terme ultime de l'oxydation du carbonate de manganèse opérée à l'air, sans obstacles et à la température ordinaire, est le bioxyde de manganèse.

Amené par la suite de mes travaux à l'examen des produits d'oxydation auxquels peut donner naissance l'action de l'air sur le carbonate manganoux, j'ai voulu m'assurer à quel point les résultats de l'expérience confirmeraient les suppositions prudentes de

M. Boussingault ou les conclusions plus explicites de M. Dieulafait.

La faculté d'absorber l'oxygène de l'air, que possède le carbonate de manganèse, varie avec son mode de préparation et son état de division, avec la nature des milieux liquides au sein desquels il se trouve en suspension et surtout avec la température du milieu ambiant.

Le carbonate naturel, la diallogite, est bien difficilement altérable; ce minéral conservé, sous forme de petits grains et pendant trois années, au sein de l'eau aérée, n'avait encore éprouvé aucune altération. L'examen seul des échantillons de diallogite exposés dans les collections minéralogiques, montre nettement l'action oxydante à peu près nulle de l'air sur les cristaux mesurables des carbonates de manganèse.

Le même sel, obtenu en précipitant un excès de sel manganoux par un carbonate alcalin, amorphe au moment de sa production et cristallisé quelques heures après, peut, après lavage, rester cinq mois dans l'eau aérée sans dégager la moindre trace de chlore au contact d'un excès d'acide chlorhydrique.

Un second échantillon du même carbonate, laissé pendant le même temps en suspension dans une eau fréquemment portée à 100°, a absorbé 1 millième de son poids d'oxygène.

Le carbonate cristallisé déposé lentement à froid ou rapidement à chaud de sa dissolution dans l'eau saturée d'acide carbonique, est aussi difficilement oxydable que le précédent.

Un carbonate manganoux, obtenu cette fois en opérant sa précipitation en présence d'un excès de carbonate alcalin, lavé et soumis à la même épreuve que les précédents, a absorbé, après cinq mois de contact avec l'eau aérée alternativement froide ou chaude, 3 millièmes de son poids d'oxygène.

Il n'y avait pas à songer à déterminer la nature du suroxyde formé dans des mélanges qui en renfermeraient une aussi petite quantité; mais cette détermination a pu être effectuée dans les expériences suivantes qui ont été prolongées beaucoup plus longtemps.

Une certaine quantité de carbonate précipité, soumis pendant dix années à l'action de l'eau aérée, renfermait encore, abstraction faite de l'eau combinée, 62 centièmes de carbonate intact et 38 centièmes d'un suroxyde renfermant, anhydre, 10,50 0/0 d'oxygène, c'est-à-dire sensiblement la proportion 10,10 exigée par le manganite MnO^2MnO (Mn^2O^3)

Deux échantillons de carbonates altérés et séchés à l'air qui, ramenés à l'état anhydre, renfermaient en 1881 : l'un 80 centièmes

de CO^2MnO et 20 centièmes de MnO^2MnO ; l'autre 70 centièmes de CO^2MnO et 30 centièmes de MnO^2MnO , ne contenaient plus, à la fin de 1888, que 33 et 14 centièmes de carbonate. Dans les suroxydes mélangés au carbonate, les quantités d'oxygène en sus du protoxyde ont été trouvées égales à 10,30 et 10,20 centièmes.

Toutes ces expériences prouvent nettement que l'oxydation au contact de l'air, du carbonate de manganèse sec ou en suspension dans l'eau, est toujours très lente et ne donne naissance, en présence d'un excès de carbonate et à la température ordinaire, qu'au manganite MnO^2MnO (Mn^2O^3).

On a ensuite soumis à l'action de l'air des suroxydes de manganèse hydratés présentant exactement la composition du manganite MnO^2MnO . Ces suroxydes avaient été préparés en combinant l'acide manganoux hydraté que fournit la réaction de l'acide permanganique sur trois équivalents de MnO avec un équivalent d'oxyde manganoux résultant de la précipitation d'un équivalent de chlorure de manganèse par un équivalent de soude pure. Les expériences, commencées en novembre 1888, ont prouvé qu'après cinq mois de contact avec l'air, deux manganites secs et deux autres conservés au sein de l'eau n'avaient pas absorbé d'oxygène à la température ordinaire.

Ces résultats, obtenus avec le carbonate, se trouvent confirmés par ceux que l'on observe en étudiant l'action de l'air sur le protoxyde de manganèse hydraté et sur les oxydes de manganèse supérieurs au manganite MnO^2MnO .

J'ai déjà montré dans une publication antérieure (1) que ce protoxyde de manganèse hydraté au contact de l'eau aérée, froide ou chaude, produit le manganite saturé MnO^2_2MnO ; j'ai constaté plus tard que cette dernière combinaison était susceptible d'absorber lentement l'oxygène de l'air, mais que la quantité d'oxygène fixée ainsi, à la température ordinaire ou dans l'eau chaude, ne dépassait pas, même après douze années, celle qu'exige la formation du manganite MnO^2MnO .

Quant aux oxydes supérieurs à ce dernier manganite, l'expérience a prouvé nettement que de nombreux échantillons renfermant de 15,40 à 17,50 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde, exposés secs ou dans l'eau au contact de l'air, n'ont pas absorbé d'oxygène après dix années.

Tels sont les résultats concluants obtenus dans des milieux neutres et à la température ordinaire. Il restait encore à déterminer

(1) *Comptes rendus*, t. 84, p. 177

la nature des produits de l'oxydation du carbonate manganoux opérée à l'air au sein des liqueurs alcalines ou sous l'influence de la chaleur.

Les expériences commencées pour étudier l'action du carbonate de soude sur l'oxydation du carbonate manganoux ne remontent qu'à trois mois; pendant ce temps, il n'a été permis de constater qu'un fait: c'est qu'au sein d'une eau mère saturée à froid de carbonate sodique, l'oxydation est encore extrêmement lente. A froid, l'absorption d'oxygène n'a pas dépassé 2 millièmes du poids du carbonate manganoux employé; dans l'expérience où le mélange a été fréquemment porté pendant dix heures à une température comprise entre 70 et 90°, la proportion d'oxygène fixée s'est élevée à 5 millièmes.

Je terminerai en résumant les nombreuses expériences que j'ai faites pour connaître l'influence qu'exerce la chaleur sur le carbonate de manganèse et les suroxydes inférieurs à l'acide manganoux.

Le carbonate de manganèse maintenu au contact de l'air dans une étuve à eau bouillante, s'y décompose lentement. Après deux cent cinquante heures, il renferme encore 67 centièmes de carbonate inaltéré, et contrairement à ce qui arrive à la température ordinaire le suroxyde formé contient déjà 13,5 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde, comme le manganite 2 (MnO^2) MnO .

Si l'oxydation du carbonate est effectuée vers 200°, elle marche beaucoup plus rapidement, et trente heures suffisent pour transformer la totalité du sel en un suroxyde renfermant 92 centièmes de bioxyde de manganèse. A cette température et à un moment où il existait encore les trois quarts du carbonate intacts, le suroxyde mélangé à ce dernier présentait déjà la même richesse en acide manganoux.

Plusieurs suroxydes renfermant, en sus du protoxyde, des proportions d'oxygène comprises entre 10,10 (MnO^2MnO), 15,43 (MnO^2MnO), 16,30 (6 MnO^2MnO), exposés à l'air dans l'étuve à eau bouillante, se sont oxydés lentement et de plus en plus; le 1^{er}, par exemple, après soixante heures, contenait 12,2 centièmes d'oxygène; après cent trente heures 13,3 et après deux cent soixante heures 13,70.

On le voit donc, si rien n'autorise à croire que le carbonate de manganèse produise des oxydes de manganèse supérieurs au manganite MnO^2MnO à la température ordinaire, tout porte au contraire à penser que, sous l'influence d'une chaleur ménagée, le carbonate sec peut donner naissance à des suroxydes dont la richesse en

oxygène se rapproche de celle du bioxyde, si même elle ne l'atteint pas.

La conclusion à tirer de ce travail, en ce qui concerne les sur-oxydes naturels, me paraît être la suivante :

L'expérience paraissant démontrer qu'à la température ordinaire le carbonate ainsi que le protoxyde de manganèse, ne peuvent, au contact de l'air ou de l'eau aérée, absorber une quantité d'oxygène supérieure à celle qui exige pour sa formation le manganite MnO^2MnO (Mn^2O^3), il ne sera permis d'admettre que, dans la nature, le carbonate de manganèse, contenu à l'état de dissolution dans l'acide carbonique, donne naissance à des dépôts de bioxyde de manganèse, que lorsqu'on aura fourni à l'appui de cette hypothèse des analyses de dépôts résultant certainement de la décomposition du carbonate manganoux. Je n'ai encore vu citer aucune analyse de ce genre dans les publications scientifiques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'éther bichloré sur l' α -naphтол ; J. WISLICENUS et G. ZWANZIGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 248, p. 165). — L'action du naphтол sur l'éther bichloré est extrêmement vive : il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle quand on projette l' α -naphтол dans l'éther bichloré. La masse résineuse qui a pris naissance se dissout presque entièrement dans la potasse, à l'exception d'une petite quantité, d'un produit chloré. L'acide chlorhydrique précipite de la solution le l' α -trinaphтолéthane.

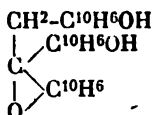
La réaction se passe suivant l'équation :



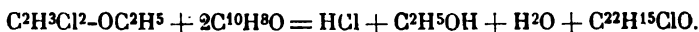
L' α -trinaphтолéthane est une poudre blanche amorphe, infusible, soluble dans les alcalis étendus, l'acide acétique, l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans l'eau et les carbonates alcalins.

Elle se dissout dans l'acide acétique anhydre en donnant un triacétate.

L'oxydation par le chlorure ferrique transforme ce corps en un produit d'oxydation analogue à l'acide isorosolique



Action de l'éther bichloré sur le β-naphtol. — Le β-naphtol réagit à froid sur l'éther bichloré, mais si l'on a employé 3 molécules de naphtol pour 1 d'éther bichloré, on retrouve une grande partie du naphtol inaltéré. La potasse ne dissout que du β-naphtol et laisse un résidu résineux qui, après plusieurs dissolutions dans l'alcool bouillant, cristallise en tables incolores fondant à 174°. Ce corps est chloré, sa formule brute est $\text{C}^{22}\text{H}^{15}\text{ClO}$. Il semble formé d'après l'équation :



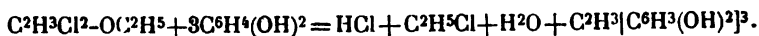
L. BV.

Action de l'éther bichloré sur les diphénoles; J. WISLICENUS et M. SIEGFRIED (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 171). — Si l'on fait réagir les diphénoles sur l'éther bichloré, il se passe une très vive réaction, mais l'hydroquinone et la pyrocatechine ne fournissent que des produits noirs insolubles dans tous les réactifs. La résorcine au contraire fournit un produit assez difficile à purifier, qui est un anhydride de l'éthényltrirésorcine dont on comptait faire la synthèse.

Ether bichloré et résorcine. — On dissout 33 grammes de résorcine dans 900 grammes de benzine à chaud et l'on y ajoute 14 grammes d'éther bichloré. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se précipite une poudre d'un rouge vif.

Le produit est filtré et mis à sécher sur une plaque poreuse; il est complètement amorphe, assez soluble dans l'eau, très soluble dans les alcalis, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans les carbonates alcalins, insoluble dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Ce corps est l'éthényltrirésorcine (trirésorcinéthane).

La réaction se passe d'après l'équation :

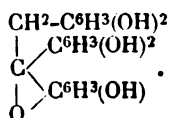


En chauffant pendant une heure en tube scellé cette substance, avec dix à douze fois son poids d'anhydride acétique, on la transforme en un hexacétate amorphe, insoluble dans l'alcool, l'éther,

la ligroïne et le sulfure de carbone, soluble dans l'acétone, le chloroforme, l'acide acétique et la benzine.

L'acide acétique transforme l'éthényltrirésorcine en un monacétate.

Oxydation de l'éthényltrirésorcine. — On la fait par le chlorure ferrique, et on obtient un produit de formule :



Ce produit se dissout dans les alcalis en donnant une liqueur d'un rouge cerise. L'anhydride acétique le convertit en *pentacétate*.

Action du brome. — On fait agir le brome sur l'éthényltrirésorcine en solution dans l'acide acétique. L'eau précipite des flocons amorphes rouges constituant un dérivé hexabromé.

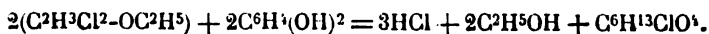
Action de l'éther bichloré sur la pyrocatechine. — On opère comme ci-devant; la réaction est moins vive. On obtient une substance amorphe, soluble dans la potasse, et s'oxydant à l'air avec une extrême rapidité. Elle est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, peu soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne et la benzine.

L'anhydride acétique transforme l'éthényltripyrocatechine en *hexacétate*. Le chlorure ferrique l'oxyde et donne un produit bleu foncé, qui peut être transformé en *pentacétate*. Le brome donne aussi un dérivé *hexabromé* que l'acide acétique transforme en *pentacétate*.

Ether bichloré et hydroquinone. — On obtient de même l'éthényltrihydroquinone, composé amorphe, un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique.

L'anhydride acétique le transforme en un dérivé *hexacétylé* et le chlorure ferrique en produit d'oxydation brun foncé, ne pouvant plus être transformé qu'en *pentacétate*. Le brome donne un dérivé *ennéabromé*.

Quand on fait réagir l'hydroquinone sur un excès d'éther bichloré, la réaction est différente. Il se forme une masse poisseuse, noire d'où l'alcool bouillant retire un corps de formule $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{ClO}^4$, qui a été formé d'après l'équation :

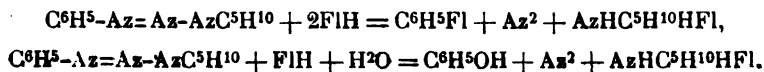


Sa constitution est encore inconnue.

L. BV.

Sur les combinaisons organiques du fluor; O. WALLACH et F. HEUSLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 343, p. 219). — M. Wallach a depuis peu indiqué un procédé commode de préparation des combinaisons organiques fluorées (*Bull.*, t. 47, p. 618), qui consiste à décomposer par l'acide fluorhydrique concentré des combinaisons diazoamidées mixtes.

Benzine fluorée C^6H^5Fl . — On obtient cette combinaison en décomposant par l'acide fluorhydrique la *benzine-diazopipéridide*. On obtient un rendement d'environ 50 0/0. Il se forme en même temps du phénol et de l'oxyde de phényle :



On s'explique la formation d'oxyde de phényle par l'action déshydratante de l'excès de l'acide fluorhydrique sur le phénol naissant.

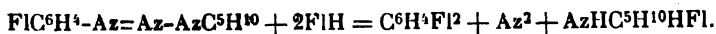
La benzine fluorée bout à 85°; c'est un liquide incolore de densité 1,0236 à 20°, qui peut se solidifier à basse température (acide carbonique solide et éther).

Benzine-p.-nitrofluorée $C^6H^4FlAzO^2$. — Cette combinaison prend naissance par nitration directe. Elle cristallise et fond à 26°,5; elle bout à 205°.

P.-fluoraniiline. — On l'obtient par réduction de la précédente; elle bout à 187-189° et peut cristalliser sous l'influence d'une très basse température. L'anhydride acétique la transforme aisément en une anilide cristallisant en cristaux incolores qui fondent à 150-151°.

Fluobenzine-p.-diazopipéridide. — On transforme la parafluoraniiline en dérivé diazoïque, que l'on traite lui-même par la pipéridide. Si à une solution chlorhydrique étendue et glacée de parafluodiazobenzine, on ajoute une solution aqueuse de pipéridine, la pipéridide prend naissance sous la forme d'un précipité blanc cristallin.

Benzine p.-difluorée. — La pipéridide précédente, séchée à basse température sur de la porcelaine dégourdie, est traitée à son tour par l'acide fluorhydrique. La réaction est la suivante :



Le produit est lavé avec les alcalis, distillé dans la vapeur d'eau, séché et rectifié. C'est un liquide bouillant un peu plus haut que la benzine monofluorée (87-89°) et possédant une odeur ana-

logue. La benzine paradifluorée se solidifie à basse température et sa densité à $15^{\circ} = 1,11$.

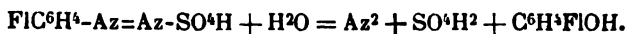
P.-fluochlorobenzine. — La fluobenzine-diazopipéridide n'est pas commode à préparer, aussi les auteurs ont-ils eu recours à la réaction de Sandmeyer pour la préparation de cette combinaison et des suivantes.

On part de la parafluoraniline qu'on transforme en dérivé diazoïque et on laisse tomber la solution diazoïque goutte à goutte dans une solution chaude de chlorure cuivreux. Il se forme un précipité jaune, qui se décompose en perdant de l'azote et donnant une huile, qu'on purifie par distillation dans la vapeur d'eau, lavage à la potasse, dessiccation et fractionnement. On obtient un liquide solidifiable, bouillant à $130-131^{\circ}$ et ayant à 15° un poids spécifique égal à 1,226.

P.-fluobromobenzine. — On prépare ce produit comme le précédent, en remplaçant le chlorure cuivreux par le bromure. On obtient, avec un bon rendement, un liquide solidifiable dans un mélange réfrigérant, qui fond entre $15,1$ et 20° . Il bout à $152-153^{\circ}$ et a pour poids spécifique à 15° 1,593.

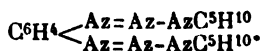
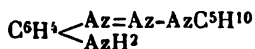
P.-fluiodobenzine. — La méthode de Sandmeyer n'est plus applicable ici. On est obligé de recourir au dédoublement de la fluobenzine-diazopipéridide par l'acide iodhydrique concentré. Le produit obtenu est une huile solidifiable à basse température et bouillant à $182-184^{\circ}$. L'acide nitrique fumant déplace l'iode dans ce produit au bout de quelques instants et donne la nitrofluobenzine.

P.-fluophénol. — On obtient ce composé en partant de la parafluoraniline:



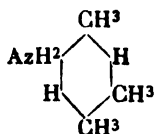
Il bout à $186-188^{\circ}$.

Remplacement d'un groupe amidogène par un atome d'halogène dans les paradiamines. — Si l'on part d'une paradiamine, qu'on la transforme en un dérivé diazoïque ou deux fois diazoïque et qu'on traite le nouveau produit par une amine comme la pipéridine, on obtient l'une des deux combinaisons:



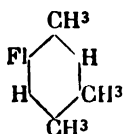
La première de ces combinaisons par ébullition avec un acide halogéné est transformée en aniline substituée, la seconde en benzine bisubstituée.

Dérivés halogénés du pseudocumène. — On part de la pseudo-



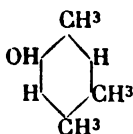
cumidine qui cristallise bien. Cette base à l'état de pureté, cristallisée dans l'acétone, fond à 64-65° et bout à 237-238°.

On la transforme en *pseudocumène-diazopipéridide*, qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 50°. L'acide fluorhydrique transforme ce produit, avec un rendement de 60 0/0 en *pseudocumène fluoré*



Ce nouveau produit fond à 27° et bout à 174-175°.

On obtient de la même manière un *pseudocumène chloré* fondant à 70-71° et bouillant à 213-215° ; un *pseudocumène bromé* fondant à 72° et bouillant à 233-235° ; un *pseudocumène iodé* fondant à 37°, bouillant à 256-258°. Comme produit secondaire on obtient le *pseudocuménol*.



qui fond à 71-72° et bout 234-235°.

P.-difluordiphényle $\text{FIC}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{Fl}$. — On transforme la benzidide en dérivé bisdiazotique, qu'on traite par un excès de pipéridine. La pipéridide est peu soluble dans l'alcool froid, l'éther, l'éther de pétrole, très soluble à chaud dans la benzine et l'acétone. Elle cristallise en aiguilles fondant à 177°. L'acide fluorhydrique concentré la dédouble en donnant le paradifluordiphényle, avec un rendement de 30 0/0.

Le *difluordiphényle* est une substance bien cristallisée, très soluble dans l'alcool et l'éther, qui fond à 87-89° et bout à 254-255°.

On obtient en même temps un produit secondaire, qui fond vers 170° et bout entre 310 et 320° et qui est sans doute un phénol fluoré $\text{FIC}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{OH}$.

Sur l'emploi de la méthode de Sandmeyer pour la préparation des combinaisons fluorées. — La méthode fondée sur la décomposition des pipéridides, que nous venons de décrire, ne donne des résultats satisfaisants que si ces pipéridides sont parfaitement purs et pour cela cristallisés, ce qui s'obtient en général facilement quand on part d'amines parasubstituées. Mais, dans le cas contraire, on obtient des résultats négatifs; c'est ce qui a poussé les auteurs à tenter l'application à ce cas de la méthode de Sandmeyer.

On dissout l'ortho-anisidine, qui n'avait donné aucun résultat par la méthode précédente, dans l'acide fluorhydrique, on forme ensuite le dérivé diazoïque, on ajoute de l'oxydure de cuivre et on chauffe. Il se précipite une huile fluorée, bouillant vers 160°, en très petite quantité. La méthode de Sandmeyer ne donnait donc pas de résultats, tandis qu'elle transformait avec de bons rendements l'ortho-anisidine en chloranisole et en bromanisole.

Les auteurs font suivre cette description de corps de tableaux dans lesquels ils comparent les propriétés physiques des composés fluorés connus aux corps dont ils dérivent. Ils en concluent :

1° *Que le poids spécifique d'un composé n'augmente que de peu de chose quand on substitue du fluor dans sa molécule;*

2° *Que la substitution du fluor n'élève que de fort peu le point d'ébullition d'un liquide; on voit même dans certains cas ce point d'ébullition baisser.*

Les auteurs concluent de la comparaison des composés fluorés avec les composés halogénés correspondants, que le point d'ébullition du fluor libre doit être situé de beaucoup au-dessous de celui du chlore, qu'il doit se rapprocher de celui de l'hydrogène et qu'à la température ordinaire, il doit avoir les propriétés d'un gaz parfait.

Ils terminent leur mémoire en faisant remarquer que dans les combinaisons fluorées qu'ils ont étudiées, le fluor est beaucoup plus fortement attaché au carbone que ne le serait un autre halogène.

Une benzine bromofluorée dissoute dans l'éther et additionnée de sodium métallique perd tout son brome à froid, tandis qu'elle ne perd le fluor qu'à l'ébullition.

L. BV.

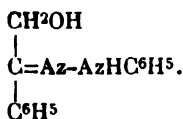
Combinaisons de la phénylhydrazine avec quelques alcools acétoniques; H. LAUBMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 244). — E. Fischer a démontré (*Bull.*, t. 48, p. 369) que les différents sucres, qui sont tous des aldéhydes ou des acétones-alcools, se combinent à la phénylhydrazine en donnant des hydrazones, comme l'aldéhyde et l'acétone ordinaire.

Mais ces dernières, quand on les chauffe en solution aqueuse avec l'acétate de phénylhydrazine, se transforment en soi-disant *osazones* qui contiennent deux restes de phénylhydrazine. La formation de ces osazones est corrélatrice de l'existence du groupement -CO-C(OH)= ; c'est pour vérifier la justesse de cette opinion que l'auteur a entrepris ces recherches sur un alcool acétonique simple : le benzoylcarbinol.

Phénylhydrazone du benzoylcarbinol. — On dissout une partie de ce composé préparé par la méthode d'Hunnius (*Bull.*, t. 30, p. 444) dans l'eau bouillante, on y ajoute une partie de chlorhydrate de phénylhydrazine et une partie et demie d'acétate de sodium. L'hydrazone se précipite sous forme d'une huile jaune, qui ne tarde pas à cristalliser. On dissout le produit dans l'éther et on le précipite par la ligroïne.

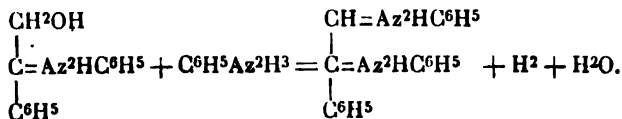
Les cristaux ainsi obtenus fondent à 112° ; ils se décomposent à une température supérieure. L'hydrazone est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'éther et dans l'alcool. L'acide chlorhydrique étendu la dissout à peine, tandis que le même acide concentré la dissout abondamment.

La formule de constitution du produit est la suivante :



Quand on chauffe l'hydrazone avec cinq fois son poids de chlorure de zinc fondu, pendant quelques minutes à $150\text{--}160^{\circ}$, la masse brunit et dégage de l'ammoniaque. On traite par l'eau et l'on dissout le résidu dans l'alcool. On obtient ainsi un produit qu'on n'a pu faire cristalliser, qui fond à 140° et possède la composition d'un oxyphénylindol.

Osazone du benzoylcarbinol. — Si l'on dissout l'hydrazone dans le double de son poids de chlorhydrate de phénylhydrazine et qu'on y ajoute le triple de son poids d'acétate de sodium dissous dans l'alcool étendu (50 0/0), qu'on chauffe ensuite dix heures au bain-marie, l'osazone se précipite par refroidissement sous forme de belles lamelles jaunes. La réaction est sans doute la suivante :



L'osazone fond à 152° et est insoluble dans l'eau ; l'alcool la dissout aisément à chaud et l'abandonne par refroidissement ; elle est très soluble dans l'éther et la benzine. L'acide chlorhydrique concentré la dissout à chaud ; l'acide acétique et la poudre de zinc en solution alcoolique la réduisent aisément.

Osazone de l'acétol. — L'acétol employé a été préparé par la méthode de MM. Emmerling et Wagner (*Bull.*, t. 33, p. 611); traité comme le benzoylcarbinol, il a donné une hydrazone huileuse et une osazone cristallisée.

L. BV.

Sur la p.-nitrosodiphénylamine, M. IKUTA (*Liob. Ann. Ch.*, t. 243, p. 272). — L'auteur a appliqué à la diphénylnitrosamine la réaction indiquée par O. Fischer et Hepp (*Bull.*, t. 47, p. 334, t. 48, p. 412), en vertu de laquelle les nitrosamines se transforment sous l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool en bases p.-nitrosées.

La p.-nitrosodiphénylamine ainsi obtenue est purifiée par dissolution dans une lessive de soude concentrée, filtration et précipitation par l'acide carbonique. Elle se dissout dans l'anhydride acétique et donne un *dérivé acétylé* $C^6H^5.Az.C^6H^5O.C^6H^4AzO$. fusible à 97°, que l'on purifie par cristallisation dans la ligroïne. En solution alcoolique, elle fournit avec l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium un *dérivé nitrosé*, qui fond à 98° en se décomposant et a pour formule

$$C^6H^4 \begin{array}{c} \swarrow Az(AzO).C^6H^5 \\ | > O \\ \searrow Az \end{array}$$

A l'ébullition, la nitrosodiphénylamine est décomposée par la soude aqueuse en nitrosophénol et aniline, tandis qu'avec la potasse alcoolique, il se forme de la p.-amidodiphénylamine fusible à 65°. Cette base s'obtient encore plus facilement en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la p.-nitrosodiphénylamine.

L'amidodiphénylamine, en solution dans l'acide sulfurique étendu, est facilement convertie par le nitrite de sodium en *sulfate de diazodiphénylamine*, qui se décompose violemment quand on le chauffe. Il se produit encore lorsque l'on traite la nitrosodiphénylamine par un grand excès d'acide nitreux. Le chlorure cuivreux le transforme facilement d'après la réaction de Sandmeyer (*Bull.*, t. 44, p. 627, t. 45, p. 474) en p.-chlorodiphénylamine fusible à 74°.

La p.-chlorodiphénylamine est transformée par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium en une nitrosamine



fusible à 88° et qui par l'action de l'acide chlorhydrique donne la p.-nitroso-p.-chlorodiphénylamine qui fond à 158°.

O. Fischer et Hepp ont montré récemment (*Bull.*, t. 42, p. 308) que, par l'action de l'aniline sur la nitrosodiphénylamine, on obtient de l'azophénine, et avec la p.-bromaniline, la tétrabromazophénine. Avec la p.-nitroso-p.-chlorodiphénylamine, il se fait de même une chloroazophénine fusible à 230°, présentant les propriétés générales des corps de cette classe. O. S. P.

Sur les bases aromatiques nitrosées; L. WACKER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 290). — La propylphénylnitrosamine est transformée par l'alcool et l'acide chlorhydrique en p.-nitrosopropylaniline, d'après la réaction déjà obtenue par O. Fischer et Hepp (*Bull.*, t. 47, p. 334; t. 48, p. 412; t. 49, p. 306). Cette base cristallise en petites aiguilles bleu d'acier fusibles à 59°.

L'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium la convertissent en nitrosamine, qui fond à 65°. Réduite par le chlorure d'étain, elle fournit la propylphénylènediamine, bouillant sans décomposition vers 281°.

La soude la détruit à l'ébullition en donnant du nitrosophénol et de la propylamine.

Avec la p.-nitroso-isobutylaniline on a des dérivés analogues. Elle fond à 93°, donne une nitrosamine et une isobutylphénylènediamine fusible à 39° et, par dédoublement au moyen de la soude, de l'isobutylamine et du nitrosophénol.

L' α -dinaphtylnitrosamine fournit de même la nitroso- α -dinaphtylamine fusible à 169°, et par réduction, soit au moyen du chlorure stanneux, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque, l'amido- α -dinaphtylamine. L'acide sulfurique étendu la dédouble en nitrosonaphtol et naphtylamine; de même il donne, avec la nitrosophényl- α -naphtylamine, du nitrosonaphtol et de l'aniline, tandis qu'avec les bases nitrosées ne contenant pas de radical naphtyle, on doit employer la lessive de soude. O. S. P.

Sur quelques bases aromatiques nitrosées; E. MOCK (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 307). — Par réduction de la p.-nitroso-éthyl-o.-toluidine, on obtient l'éthyl-o.-toluylènediamine, qui bout à 264°. C'est une huile très altérable à l'air. Son chlorhydrate, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution étherée, est déliquescent et fond à 124°.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique,

l'o-crésylméthylnitrosamine se transforme en p.-nitrosométhyl-o.-toluidine. La base libre cristallise dans la benzine en paillettes blanches, fusibles à 151°. L'ébullition avec une lessive de soude la dédouble en méthylamine et p.-nitroso-o.-crésol, et quand on l'oxyde par le permanganate de potassium, elle donne de la p.-nitrométhyl-o.-toluidine fusible à 134°.

Dans la série de la naphthaline on a des dérivés analogues, comme l'ont déjà montré Fischer et Hepp (*Bull.*, t. 48, p. 412). L'éthyl- α -naphthylnitrosamine est transformée de même en dérivé nitrosé par l'acide chlorhydrique.

La p.-nitroso- α -naphtyléthylamine fond à 133° en se décomposant, de même que son chlorhydrate.

Le picrate fond à 174°. Quand on ajoute une lessive de soude au chlorhydrate, il se fait un précipité brun qui se dissout dans un léger excès d'alcali et reparait ensuite par un grand excès. On a ainsi une combinaison de formule $C^{12}H^{13}Az^2O^2Na$.

Si la température s'élève dans ces réactions, il se fait de l'éthylamine et du nitroso- α -naphtol, que l'oxydation transforme en α -nitronaphtol.

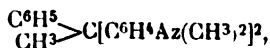
Par réduction de la base nitrosée, on obtient le chlorhydrate de l'éthyl- α -naphtylènediamine, qui fond à 152°. L'acide chromique le transforme en α -naphtoquinone. La base libre n'a pu en être isolée par suite de son altérabilité.

O. S. P.

Sur les combinaisons des acétones avec la diméthyl- et la diéthylaniline; A. DÖBNER et G. PETSCHOW (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 333). — Lorsque l'on chauffe en tube scellé, avec du chlorure de zinc, de l'acétone et de la diéthylaniline, on obtient le tétraméthyldiamido-diphénylpropane $(CH^3)^2 = C[C^6H^4Az(CH^3)_2]^2$ que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool, après avoir chassé l'excès des réactifs par un courant de vapeur.

Cette base fond à 76° et distille presque sans décomposition. Ses sels sont très solubles dans l'eau.

L'acétophénone et la diméthylaniline réagissent de même pour donner le tétraméthyldiamidotriphénylméthane



mais on obtient en même temps comme produits secondaires du tétraméthyldiamidodiphénylméthane et de la triphénylbenzine, fusible à 170°. La première des deux bases est liquide et bout

vers 360° en se décomposant partiellement. Elle n'est pas volatile dans la vapeur d'eau et donne des sels incristallisables. La seconde au contraire fond à 90° et s'en sépare facilement.

Avec la benzophénone et la diméthylaniline, il se produit, non pas un dérivé du tétraphénylméthane, mais le *diméthylamidotriphénylméthane* $(C^6H^5)^3=CH-C^6H^4-Az(CH^3)^3$, corps fusible à 132°, la réaction ayant lieu avec une seule molécule de diméthylaniline.

Dans les mêmes conditions le méthylhexylcarbonyle donne naissance principalement au *tétraméthylidiamidodiphénylméthane* et en outre à une base volatile au-dessous de 360°, qui paraît être la *diméthylhexylaniline* $C^6H^{13}-C^6H^4-Az(CH^3)^3$, base liquide donnant un iodométhylate fusible à 155°, mais en se décomposant.

Le diéthylcarbonyle et la diméthylaniline fournissent aussi du tétraméthylidiamidodiphénylméthane comme produit principal, et en outre une base bouillant au-dessus de 360°, répondant à la formule $C^{18}H^{24}Az^2$.

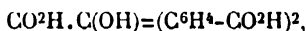
O. S. P.

Sur l'acide diphtalique; C. GRAEBE et F. JUIL-LARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 349, p. 214). — Les auteurs ont vérifié la formule de constitution de l'acide diphtalique représenté

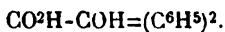
par Ador comme l'acide benzilediorthocarbonique

$$\begin{array}{c} CO-C^6H^4-CO^2H \\ | \\ CO-C^6H^4-CO^2H' \end{array}$$

en réalisant avec lui les transformations analogues à celles que subit le benzile. Par l'action de la soude étendue vers 110°, il donne de l'acide *benzhydroltricarbonique*



de même que le benzile se transforme en acide benzilique



Cet acide n'est pas stable et perd de l'eau pour donner une lactone $CO^2H-C \begin{array}{l} \swarrow C^6H^4-CO^2H \\ \searrow C^6H^4 \end{array}$ qui, par hydrogénation, fournit l'acide

$$\begin{array}{c} O-CO \\ | \\ O-CO \end{array}$$

diphénylméthanetricarbonique $CO^2H-CH=(C^6H^4-CO^2H)^2$. Si on traite au contraire l'acide diphtalique par la soude à une température plus élevée ou par la potasse, on obtient seulement l'acide *benzhydroidicarbonique* $CHOH=(C^6H^4CO^2H)^2$, qui donne de même

une lactone $H-C \begin{array}{l} \swarrow C^6H^4-CO^2H \\ \searrow C^6H^4 \end{array}$.

$$\begin{array}{c} O-CO \\ | \\ O-CO \end{array}$$

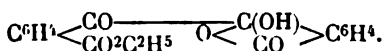
Par oxydation, il donne de l'acide *benzophénonedicarbonique*

et par réduction l'acide *diphénylméthanedicarbonique*. Dans ces deux dernières réactions, il se produit en même temps de l'acide

anthranolcarbonique $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup C(OH) \\ | \\ CH \end{array} \diagdown C^6H^3-CO^2H$ et de l'acide

dihydro-anthracènecarbonique $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array} \diagdown C^6H^3CO^2H$.

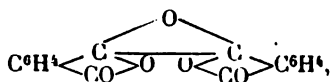
Acide diphtalique et dérivés. — L'acide diphtalique, transformé en éther par l'action des iodures alcooliques sur le sel d'argent, donne un éther diéthylique, fusible à 191°, et un éther diéthylique fondant à 154°. Tous deux se présentent sous forme de cristaux jaunes. Si au contraire on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool tenant en suspension de l'acide diphtalique, on obtient un corps blanc, de formule $C^{16}H^9O^6(C^2H^5)$, fusible à 174°, insoluble dans les alcalis à froid. A chaud il est saponifié et transformé en diphtalate. De même, avec l'alcool méthylique il se produit un homologue $C^{16}H^9O^6CH^3$ fusible à 275°. Il se peut que ces corps aient une constitution analogue à la suivante :



Dans la réduction de l'acide diphtalique par l'acide iodhydrique et le phosphore, il se fait principalement de l'acide dibenzylédicarbonique et en même temps du diphtalyle qui peut provenir de la déshydratation d'un acide $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup COH \\ | \\ CO^2H \end{array} \diagdown COH$.

Si on effectue la réduction par l'amalgame de sodium, on obtient un acide bibasique, fusible vers 224° et présentant des propriétés fortement réductrices.

Quand on chauffe de l'acide diphtalique vers 200° avec l'anhydride acétique, on obtient un *anhydride*, fusible à 165°, qui ne se dissout qu'à chaud dans les alcalis. Les auteurs le considèrent plutôt comme une dilactone, de formule



que comme un anhydride proprement dit.

L'acide diphtalique et son anhydride se combinent avec l'hydroxylamine à température assez élevée en donnant des corps cristallisés, fusibles à 285 et 151°. Le premier semble avoir pour formule $C^{16}H^8Az^2O^4$ et le second $C^{18}H^{13}AzO^3$.

A la lumière, l'acide diphtalique en solution dans l'alcool

ammoniacal est réduit de même que le benzile. On obtient l'acide *diphtalylactonique* signalé par M. Græbe. (*Bull.*, t. 43, p. 685.)

Acide benzhydroldicarbonique. — La lactone de cet acide fond vers 170° en se décomposant, et donne alors celle de l'acide benzhydroldicarbonique.

Par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution de cette lactone dans l'alcool on obtient ses éthers neutres. L'éther diéthylique fond à 108°, l'éther diméthylrique à 147°.

Acide diphénylméthanetricarbonique. — Cet acide s'obtient en réduisant par le phosphore et l'acide iodhydrique la lactone précédente. Il cristallise avec une molécule d'eau et fond à 218° en se décomposant légèrement. Son éther triméthylrique fond à 145°. Lorsqu'on le chauffe au delà de son point de fusion, ou qu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique, il perd deux molécules d'eau en donnant un corps fusible à 260°, soluble à chaud dans les alcalis.

Acide benzhydroldicarbonique. — Il est aussi inconnu à l'état de liberté, mais sa lactone est très stable; elle fond à 203° et se comporte comme un acide monobasique avec l'ammoniaque. Lorsqu'on la chauffe avec précaution, il se sublime un corps isomère, fusible à 171°, soluble dans les alcalis. Son éther méthylrique fond à 154°, l'éther éthylique à 99°,5 et l'amide à 160°. Elle se combine avec la phénylhydrazine en perdant une molécule d'eau et donne avec l'acide nitrique fumant un dérivé dinitré, fusible à 270°, de formule $C^{15}H^8O^4(AzO^2)^2$.

Acide benzphénonedicarbonique. — Il se produit lorsqu'on oxyde le corps précédent par le permanganate en solution alcaline. Au moyen de l'acide chromique on obtiendrait seulement sa dilactone, qui se produit aussi quand on le chauffe au delà de 150°. Il se combine à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine. Son sel de baryum fortement chauffé se détruit en donnant de l'anthraquinone. L'éther diméthylrique fond à 85°, l'éther diéthylique à 73°.

La dilactone correspondante fond à 212°. L'ammoniaque aqueuse ne la dissout pas, mais en solution alcoolique il se produit les deux imides, l'une $C^{15}H^9O^3Az$ fond à 251°, l'autre $C^{15}H^{10}O^3Az^2$ à 284°. Elle est réduite par le zinc et l'acide acétique en donnant la lactone de l'acide benzhydroldicarbonique, ce qui empêche encore de la considérer comme un anhydride ordinaire.

Acide diphénylméthanedicarbonique. — Obtenu par réduction de l'acide benzhydroldicarbonique au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, il fond à 254°. Au delà il se sublime en se décomposant partiellement. L'acide sulfurique le transforme en acide

anthranolcarbonique, par perte d'une molécule d'eau. Son éther diméthylque fond à 43°.

Dérivés de l'anthracène. — L'acide α -anthranolcarbonique se produit aussi directement dans la réduction, surtout si la température s'élève au delà de 200°. Il fond à 252°. L'oxydation le transforme en acide anthraquinonecarbonique fusible à 286°.

Avec un excès de phosphore la réduction va encore plus loin, et on obtient de l'acide dihydro-anthracènecarbonique fusible à 209°. Il se forme même ainsi un hexahydrure de méthylantracène.

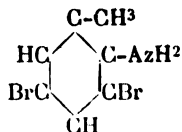
O. S. P.

Action du brome sur l'orthoacétotoluïde à haute température; P. ABENIUS et O. WIDMAN [*J. f. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 285]. — Si on fait agir le brome sur l'orthoacétotoluïde à la température de 160°, on obtient un corps qui, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, est bromé dans le groupe acétyle et qui a pour constitution :



Bromacétodibromorthotoluïde. — On chauffe l'orthoacétotoluïde par portion de 10 grammes à 160° et l'on ajoute peu à peu 32 grammes de brome, correspondant à 3 molécules. Quand l'action du brome est épuisée, il reste une masse résineuse noire, qu'on dissout dans le chloroforme et qui cristallise par évaporation de ce dissolvant. On purifie le produit par cristallisations répétées dans l'acide acétique cristallisable. Le nouveau corps est en fines aiguilles blanches, fusibles à 207°. Il se dissout aisément dans l'acide acétique et le chloroforme; il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant, plus soluble dans la benzine que dans l'alcool.

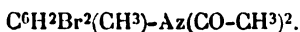
Quand on le traite par une solution alcoolique de potasse, il se décompose en monobromacétate de potassium et dibromorthotoluïdine. Cette orthotoluïdine, dont les cristaux fondent à 46-47°, a pour constitution :



La synthèse du corps, fusible à 207°, peut être réalisée directement en partant de la dibromorthotoluïdine et du chlorure de monobromacétyle.

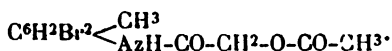
Diacétöldibromorthotoluïde. — Si on fait bouillir pendant une

heure la dibromorthotoluidine avec un excès d'anhydride acétique, on obtient, après cristallisation dans l'alcool, des cristaux blancs fondant à 88° et possédant la constitution :

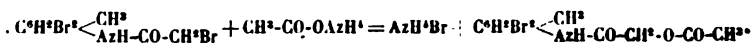


Action de l'acétamide sur la bromacétodibromorthotoluide. —

On chauffe la bromacétodibromotoluide par portions de 2 grammes avec 3 fois son poids d'acétamide à la température de 150-170°. Le produit brut est lavé à l'eau, qui enlève l'excès d'acétamide et l'acide bromhydrique qui a pris naissance dans la réaction ; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool et l'on obtient des aiguilles incolores fondant à 172°. Le nouveau corps a pour constitution :



Pour comprendre la formation de ce corps, l'acétylglycolyldibromorthotoluide, il faut admettre que l'acétamide se dédouble en acétate d'ammoniaque et cyanure de méthyle. On a alors :



Glycolyldibromorthotoluide. — On traite le composé que nous venons de décrire par une lessive bouillante, il se forme une nouvelle combinaison en aiguilles incolores, qui fondent à 182°.

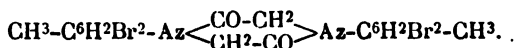
La glycolyldibromorthotoluide $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{<}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{AzH-CO-CH}^2\text{OH} \end{matrix}$ se dissout aisément dans les lessives de potasse étendues, beaucoup plus facilement que dans l'eau pure. L. BV.

Sur quelques dérivés aromatiques et halogénés de l'acétamide et quelques dérivés de la piazine ; P. ABENIUS et O. WIDMAN (J. f. prakt. Ch. (2), t. 38, p. 296). — On a montré dans le mémoire précédent que, quand on traite le bromacétodibromorthotoluide par un grand excès de potasse alcoolique, on la dédouble en monobromacétate de potassium et dibromorthotoluidine ; mais si l'on emploie exactement 1 molécule de potasse pour 1 molécule du corps, la réaction est toute différente et se passe suivant l'équation :



Quand on chauffe pendant une heure le mélange au réfrigérant ascendant, le liquide, d'abord parfaitement limpide, laisse déposer au bout de quelque temps une certaine quantité de cristaux. Après

refroidissement on filtre pour enlever le bromure de potassium, on ajoute de l'eau pour précipiter la nouvelle substance, qu'on lave à l'eau et qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique cristallisable. On obtient des lamelles hexagonales incolores fondant à 277°, très peu solubles dans l'alcool bouillant, assez solubles dans l'acide acétique. Nous verrons plus loin que l'on doit attribuer à cette combinaison la formule de structure



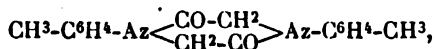
Bromacétoorthotoluide. — Cette combinaison est difficile à réaliser ; le procédé qui donne le meilleur rendement est le suivant. On mélange des solutions benzéniques de 1 molécule de bromure de bromacétyle et de 2 molécules d'orthotoluidine ; il faut faire le mélange peu à peu et refroidir à mesure avec de l'eau froide. Il se forme un précipité abondant de bromhydrate d'orthotoluidine. On évapore la benzine à froid et l'on se débarrasse du bromhydrate par lavages à l'eau froide ; quant au résidu blanc, on le fait cristalliser dans un mélange à parties égales d'alcool et d'eau. Il se dépose de fines aiguilles blanches fondant à 113°.

Un procédé tout semblable permet de se procurer la chloracétoorthotoluide, qui fond à 111-112°.

Action de la potasse alcoolique sur la bromacéto- et la chloracétoorthotoluide. — On chauffe le mélange au bain-marie pendant 5 à 10 minutes, puis on évapore à sec. On obtient un résidu huileux qui cristallise assez fréquemment. On le reprend par l'eau qui dissout le sel de potassium et on agite la solution avec l'éther ; ce dernier abandonne par évaporation un corps solide et blanc qui, après une seconde cristallisation dans l'alcool, fond à 159-160°.

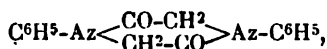
La nouvelle combinaison qui a pour formule brute $\text{C}^9\text{H}^9\text{AzO}$ est indifférente aux acides comme aux bases. Quand on la dissout dans l'acide chlorhydrique fumant chaud et qu'on traite la solution par une solution fortement chlorhydrique de chlorure de platine, il se forme un sel jaune en prismes courts qui fondent à 176°.

Les auteurs ont pensé que la constitution du corps fondant à 159-160° pouvait être représentée par le schéma :

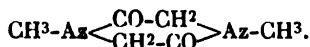


et que, par suite, sa formule devait être doublée. Dans le but de vérifier cette vue, ils se sont proposés de préparer par synthèse le corps possédant cette constitution. J. Meyer a obtenu par l'action

de la chaleur sur le phénylglycocolle un anhydride de celui-ci qui doit avoir la constitution :

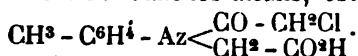


et Mylius a, dans les mêmes conditions, transformé la sarcosine en anhydride



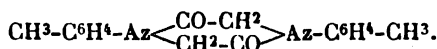
Les auteurs ont tenté la même réaction sur l'orthotolylglycocolle; mais ils n'ont obtenu que de la *méthylorthotoluidine* bouillant à 205-207° et de l'*orthoditolylurée* formant des aiguilles incolores fondant à 254°.

Chloracétylorthotolylglycocolle. — Si à une solution de chlorure de chloracétyle dans l'éther absolu, on ajoute une solution étherée d'orthotolylglycocolle, il se forme un volumineux précipité qui, après recristallisation, fond à 116-117°. Ce corps, qui se dissout aisément dans les alcalis, est le *chloracétylorthotolylglycocolle*



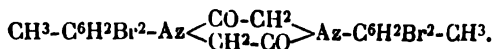
Le dérivé bromé correspondant se produit dans les conditions analogues et fond à 124°.

Diorthotolyldiacidihydropiazine



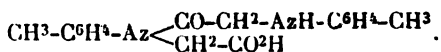
On chauffe le chloracétylorthotolylglycocolle à 160°, en présence d'un peu plus de 2 molécules d'orthotoluidine. Après refroidissement, il se forme des cristaux; on lave le produit à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique et l'on dissout le résidu dans l'éther. Par évaporation, il se dépose des cristaux qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 160°. Ce corps donne un chloroplatinate fondant à 176°; il est indifférent et ne se dissout dans l'acide chlorhydrique que lorsque ce dernier est concentré et chaud.

Par toutes ses propriétés et réactions, ce corps se montre identique avec la combinaison déjà décrite, qui prend naissance dans l'action de la potasse alcoolique sur la bromacétoorthotoluide; ce qui établit la constitution de cette dernière. En même temps, cette identité permet de croire que la combinaison fondant à 277°, que l'on obtient par l'action de la potasse sur la *bromacétodibromorthotoluide* n'est autre que la *di-dibromoorthotolyldiacidihydropiazine*.



Le noyau d'où dérivent ces deux corps est la *diacidihydro-piazine* (dikétopipérazidine).

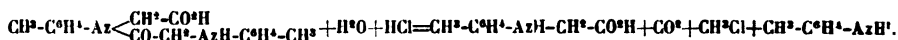
Action de la potasse alcoolique sur la diorthotolyldiacidihydro-piazine. — On obtient l'*orthotolylglycocollyl-orthotolylglycocolle*



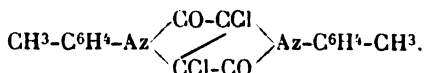
Ce composé prend naissance par simple hydratation. Pour l'isoler, on acidifie la solution alcaline par l'acide acétique et l'on agite la solution avec de l'éther, qu'on distille ensuite. On obtient ainsi un acide blanc qui fond à 129°, qui est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzène.

Si l'on dissout cet acide dans l'acide chlorhydrique étendu et qu'on abandonne la solution pendant 24 à 48 heures à la température ordinaire, il se dépose des cristaux fondant à 160° et qui sont identiques à la di-orthotolyldiacidihydro-piazine.

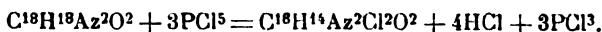
Si l'on chauffe l'*orthotolylglycocollyl-orthotolylglycocolle* en tube scellé avec un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique ordinaire et d'acide fumant, en maintenant pendant deux heures et demie une température de 150-160°, il se forme du chlorure de méthyle, de l'orthotoluidine, de l'orthotolylglycocolle et sans doute aussi de l'acide carbonique :



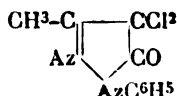
Action du pentachlorure de phosphore sur la diorthotolyldiacidihydro-piazine. — On chauffe le mélange des deux corps, additionné de quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore, à la température de 140°, pendant 2 à 3 minutes. Le produit ainsi obtenu, qui constitue des aiguilles fusibles à 201°, a pour constitution :



La réaction se passe suivant l'équation :



Cette action du perchlorure de phosphore est tout à fait analogue à celle que Knorr a observée pour la phénylméthylpyrazolone qui, par le perchlorure de phosphore, donne un produit de substitution bichloré



L. BV.

Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde salicylique; C.-M. STUART (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 402). — Henry a obtenu, en 1870, par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde salicylique, du dichlororthocrésol $\text{CCl}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$, que l'action ultérieure du perchlorure transformait en chlorure d'orthochlorobenzylidène $\text{CCl}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}$; l'action de l'eau, à 170° , sur ce corps fournissait l'aldéhyde orthochlorobenzoiïque $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{COH}$.

L'auteur a repris l'étude de cette réaction. Si l'on maintient froid le mélange molécule à molécule de perchlorure et d'aldéhyde, et qu'on le verse dans l'eau, il se sépare une huile rouge qui, lavée à la potasse, cristallise dans l'alcool en touffes d'aiguilles blanches, fusibles à 78° , répondant à la formule $\text{C}^{21}\text{H}^{15}\text{Cl}^6\text{SO}^4$. Ce corps n'est autre que le phosphate de dichlororthocrésol, qui se forme de la même manière que le phosphate de triphényle, dans l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol :



Ce phosphate n'est pas décomposé à l'ébullition par la potasse à 10 0/0; la potasse très concentrée ne le décompose que partiellement; traité par la potasse alcoolique, il donne du chlorure de potassium, mais pas de phosphate, même à l'ébullition.

La même stabilité du produit de la réaction n'existe plus si l'hydrogène de l'oxhydryle de l'aldéhyde salicylique est remplacé par un radical alcoolique, si, par exemple, on emploie l'aldéhyde méthylsalicylique. Dans ces conditions, l'oxygène du groupe COH est remplacé par Cl^2 , et on obtient le chlorure d'orthométhoxybenzylidène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)\text{CCl}^2\text{H}$, qu'on isole facilement en chassant l'oxychlorure de phosphore par distillation sous une faible pression, et agitant le résidu avec de l'éther et une solution de sulfite acide de sodium; on sèche la solution étherée sur le chlorure de calcium, et on distille l'éther. L'huile qui reste bout à 231° .

Ce corps est très instable, il se décompose au contact de l'eau ou même de l'air humide, en donnant de l'aldéhyde méthylsalicylique.

A. FB.

Sur quelques dérivés nitrés de l'acide isophtalique; A. CLAUS et S. WYNDHAM (*J. f. prakt. Ch.* (1), t. 38, p. 313). — Des trois dérivés mononitrés prévus par la théorie pour l'acide isophtalique un seul est connu, l'acide $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^2$ $_{(1-3)}\text{AzO}^2$ $_{(5)}$, ou acide nitro-isophtalique symétrique.

Stores et Fittig ont annoncé avoir obtenu en même temps une

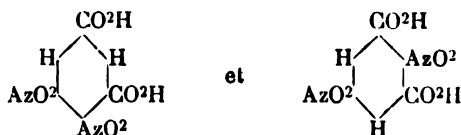
petite quantité d'un autre acide, sans doute isomère. Les auteurs se sont proposé de refaire de ce produit en quantité. Ils sont partis du méta-xylène pur et l'ont oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline. L'acide isophtalique pur ainsi préparé n'a pas donné trace d'acide nitré autre que l'acide *nitro-isophtalique* fusible à 249°.

Acide dinitroisophtalique. — On obtient cette combinaison en chauffant l'acide isophtalique en tube scellé pendant 6 heures à 150-180°, avec 5 fois son poids d'acide nitrique fumant. L'acide ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, etc.; il cristallise de sa solution aqueuse sous forme d'aiguilles ou de prismes microscopiques, formant des agrégats mamelonnés. Ces cristaux contiennent 5 molécules d'eau, dont ils perdent la moitié sur l'acide sulfurique et le reste quand on les chauffe à 100°. L'acide ne fond pas dans son eau de cristallisation; anhydre il fond à 215° (non corr.).

Le sel de sodium de cet acide cristallise avec 2 molécules d'eau. Le sel de potassium cristallise avec deux H^2O et est très soluble dans l'eau. Le sel de baryum est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble à chaud; il cristallise en lamelles groupées en rosettes, contenant $7H^2O$. Le sel de calcium est un peu plus soluble que le précédent; ses cristaux contiennent $4H^2O$. Le sel de magnésium est peu soluble et peut être préparé par double décomposition; il contient $4H^2O$. Les sels de plomb et d'argent se présentent sous forme de précipités volumineux.

Acide diamidoisophtalique. — Quand on réduit l'acide précédent on obtient un acide amidé, qui cristallise dans l'eau en aiguilles d'un brun clair noircissant à la lumière. Il n'est pas encore fondu à 300°.

L'acide nitro-isophtalique contenant son groupe AzO^2 dans la position 5, il est naturel d'admettre que l'acide dinitré possède l'un de ses groupes AzO^2 dans cette position; la position du second est douteuse, mais on ne peut hésiter pour la constitution de l'acide dinitro-isophtalique qu'entre les deux formules



Action du brome sur l'acide (5) nitro-isophtalique. — La bromuration de cet acide ne se fait qu'en tube scellé aux environs de

300°. En même temps, le groupe AzO^2 est éliminé et remplacé par un atome de brome.

Acide dibromo-isophthalique. — Cet acide cristallise en petites aiguilles incolores fondant à 155°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther. Il se sublime aisément. Le sel de calcium est assez peu soluble et cristallise en aiguilles incolores. Le sel d'argent constitue un volumineux précipité blanc, qui brunit à la lumière.

Acide (4) nitro-isophthalique. — Cet acide a été préparé par oxydation du nitroxylène 1.3.4. Il cristallise de sa solution aqueuse en petites aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il cristallise avec 1 molécule d'eau qui part à 100°; il fond à 246°. Son sel de sodium cristallise anhydre en longs prismes. Son sel de potassium est très soluble; ses cristaux contiennent 1 molécule d'eau. Le sel de baryum contient $4\text{H}^2\text{O}$. Le sel de calcium cristallise en petites aiguilles contenant $1/2 \text{H}^2\text{O}$. Le sel de magnésium est peu soluble dans l'eau froide; il contient $6\text{H}^2\text{O}$. Le sel de plomb et le sel d'argent prennent naissance par double décomposition; le second est cependant assez soluble pour pouvoir être obtenu cristallisé par concentration de sa solution.

L. BV.

Produits de substitution halogénés de l'acide benzyldène-malonique; C.-M. STUART (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 140). — L'auteur a montré en 1866 (*Bull.*, t. 45, p. 454) que l'introduction du groupe AzO^2 dans la position *ortho* dans la molécule de l'acide benzyldène-malonique l'empêche d'être décomposé par l'eau bouillante; il a cherché à voir si le même fait se vérifie avec d'autres dérivés *ortho*. Pour préparer ces dérivés on commence par préparer l'aldéhyde orthochloro-, orthobromo ou ortho-iodobenzoïque, en partant de l'acide orthonitrocinnamique. On peut employer deux procédés : 1° transformer l'acide nitrocinnamique successivement en dérivés amidé, diazoïque, puis chloré, bromé ou iodé; ces derniers corps sont ensuite oxydés par le permanganate de potassium; 2° transformer par réduction l'aldéhyde orthonitrobenzoïque en aldéhyde amidée, qu'on traite en solution chlorhydrique par le nitrite de sodium; la solution du dérivé diazoïque est ensuite traitée à chaud par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, et distillée dans un courant de vapeur d'eau. Le second procédé est plus facilement applicable à la préparation du dérivé bromé.

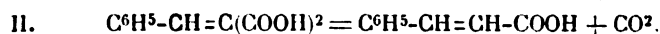
L'aldéhyde orthochlorobenzoïque bout à 210°; l'aldéhyde ortho-

bromée fond à 21-22°, et bout à 230°; l'aldéhyde iodée fond à 37°.

On chauffe pendant quelques heures à 100° un mélange de poids égaux d'aldéhyde orthochlorée et d'acide malonique avec la moitié de leur poids d'acide acétique cristallisable. On lave le précipité cristallin avec de l'acide acétique, de l'eau et du chloroforme; il fond en se décomposant à 192°; son point de fusion s'élève alors à 196°; il répond à la formule $C^{10}H^7ClO^4$ de l'acide orthochloro-benzylidène-malonique.

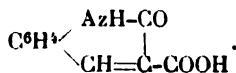
Le dérivé bromé correspondant, qu'on prépare de la même manière, fond en se décomposant à 198°; le résidu de la fusion fond à 208°. Le dérivé iodé fond à 204; l'acide iodocinnamique qu'il fournit fond à 207°. Le dérivé méthylé, préparé au moyen de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, fond en se décomposant à 178°.

Tous ces corps, bouillis avec l'eau, se décomposent suivant les équations générales :



L'auteur a constaté que la résistance à la décomposition par l'eau, conférée par les halogènes dans la position ortho, est beaucoup moindre que celle que donne le groupe AzO^2 ; le chlore agit plus que le brome ou l'iode; ces deux corps ont à peu près la même influence. Le groupe méthyle a une action moindre.

En réduisant l'acide orthonitrobenzylidène-malonique par une solution de sulfate ferreux (10 fois le poids d'acide) saturée d'ammoniaque, on obtient un précipité qui cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, l'éther, l'alcool, répondant à la formule $C^{10}H^7AzO^3$ de l'acide *carbostyryl-carboxylique*, corps déjà obtenu par Friedländer et Göhring (*Bull.*, t. 42, p. 631); l'auteur n'admet pas la formule de constitution attribuée par ces chimistes à ce composé, et le représente par la formule :



A. FB.

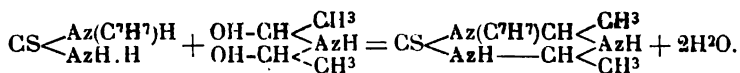
Action des isothiocyanates sur les aldéhydates d'ammoniaque; A.-E. DIXON (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 411).

— Si l'on chauffe au bain-marie un mélange de 1 molécule de benzylthiocarbimide, dissoute dans l'alcool, avec 2 molécules d'aldéhydate d'ammoniaque en solution alcoolique concentrée, on obtient une masse cristalline blanche, qui, après lavage à l'alcool froid et essorage à la trompe, cristallise dans l'alcool absolu

chaud en aiguilles soyeuses, qui fondent en se décomposant à 175°, et répondent à la formule $C^{12}H^{17}Az^3S$. L'alcool chaud, qui dissout facilement ce corps, le décompose peu à peu à l'ébullition, en donnant de l'aldéhyde et de l'ammoniaque; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, plus soluble dans le chloroforme, assez soluble dans la benzine chaude; il réduit le nitrate d'argent et le nitrate d'argent ammoniacal. Sa formation peut être représentée par la formule



On peut supposer qu'une molécule de AzH^3 de l'aldéhydate d'ammoniaque transforme la benzylthiocarbimide en carbamide, et que celle-ci réagit à son tour sur le résidu des 2 molécules d'aldéhydate d'ammoniaque, transformant les deux oxhydriles en eau :



On aurait ainsi le sel ammoniacal d'un dérivé benzylé de la diéthylidène-thio-urée, obtenue en 1875 par Nencki, en faisant agir la thiocarbamide sur l'aldéhydate d'ammoniaque.

En remplaçant l'aldéhydate d'ammoniaque par le sel ammoniacal de l'aldéhyde isovalérique, on obtient de même des aiguilles blanches présentant exactement les mêmes propriétés que le corps précédent, qui fondent en se décomposant à 161-162°, et répondent à la formule $C^{18}H^{29}Az^3S$; leur constitution est celle du composé précédent dans lequel les deux groupes CH^3 sont remplacés par deux groupes isobutyle C^4H^9 .

On peut également remplacer le groupe benzyle par un autre radical. C'est ainsi qu'en faisant agir l'éthylthiocarbamide sur l'aldéhydate d'ammoniaque, on obtient un corps qui fond à 135-136°, et se décompose quelques degrés plus haut; il répond à la formule $C^7H^{15}Az^3S$.

Avec l'allylthiocarbimide on obtient des aiguilles fusibles à 108-109°, de la formule $C^8H^{15}Az^3S$.

Avec la phénylthiocarbimide, on obtient un composé qui fond en se décomposant à 148-149°; la même carbimide, réagissant sur le sel ammoniacal de l'aldéhyde valérique, fournit des aiguilles fusibles à 152-153°.

Enfin, avec l'orthotolylthiocarbimide et l'aldéhydate d'ammoniaque, on obtient de petits prismes fusibles à 158-159°.

Les composés formés avec la phénylthiocarbimide, l'allylthiocarbimide et l'éthylthiocarbimide ont déjà été obtenus par

R. Schiff, en 1877. Mais cet auteur admet que ces composés sont oxygénés et renferment tous un oxhydrile, bien que les expériences destinées à prouver la présence du groupe OH n'aient conduit à aucun résultat.

A. FB.

Sur un dérivé iodé de la quinone ; K. METZLER (*D. ch. O.*, t. 31, p. 2554). — On peut obtenir un dérivé diiodé de la quinone en traitant au bain-marie 1 partie de diacétyldihydroquinone par une solution aqueuse de 4 parties d'iodate de potassium acidulée d'acide sulfurique. Il se précipite un corps brun que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ; on obtient ainsi des aiguilles jaunes, fusibles à 157-159° et répondant à la formule $C_6H_2I_2O_2$. Ce corps, mis en suspension dans l'eau et réduit par l'acide sulfureux, se transforme lentement en petites aiguilles de diiodohydroquinone fusibles à 142°,5 et solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc.

La diiodohydroquinone est transformée par l'anhydride acétique en diacétyldiiodohydroquinone insoluble dans l'eau et fusible à 148°.

CH. C.

Sur un mode de formation de la benzamarone ; F. JAPP et F. R. KLINGEMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2934). — En abandonnant avec de la potasse alcoolique un mélange de benzile et de désoxybenzoïne, les auteurs ont obtenu un corps fusible à 214°, de composition $C^{35}H^{28}O_2$, et qui est identique avec la benzamarone, bien qu'on ait attribué à cette dernière un point de fusion plus élevé.

Le benzile se dédouble d'abord en aldéhyde et acide benzoïque, et l'aldéhyde réagit seule sur la désoxybenzoïne en donnant la benzamarone.

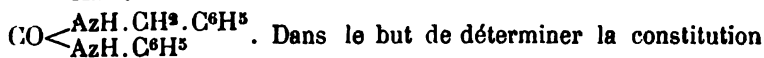
O. S. P.

Sur la préparation de l'aldéhyde téréphtalique ; M. HÖNIG (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 1150). — Le paraxylène sec, chauffé dans une cornue, d'abord à 140°, puis à la fin jusqu'à 200°, est additionné de cinq à six fois son poids de brome séché sur l'acide sulfurique. Il se forme ainsi une bouillie de cristaux que l'on essore et que l'on fait cristalliser dans le chloroforme. On obtient alors le bromure de p.-xylényle $C_6H_4(CHBr)_2$, fusible à 169°. Il n'est pas altéré par l'ébullition avec de l'eau ou les alcalis à la pression ordinaire, tandis qu'en tube scellé il se fait de l'alcool et de l'acide téréphtaliques. Si, au contraire, on le chauffe vers 120-

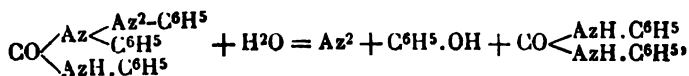
130° avec de l'acide sulfurique ordinaire, il se dégage du brome et de l'acide bromhydrique, et, en quelques minutes, la réaction est terminée. Le produit brut, cristallisé dans l'eau, se purifie facilement et donne de l'aldéhyde téréphtalique, fusible à 116°. Elle commence à se sublimer au-dessous de 100° et bout sans décomposition vers 245°. Sa combinaison avec la phénylhydrazine fond vers 250° en se décomposant.

O. S. P.

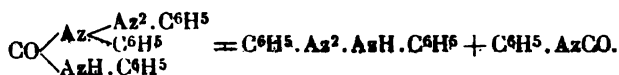
Sur les combinaisons diazoamidées ; H. GOLDSCHMIDT et E. MOLINARI (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 2557).— Goldschmidt et Holm (*Bull.*, t. 50, p. 185) ont utilisé, pour déterminer la constitution des combinaisons diazoamidées, la réaction qui consiste à les transformer au moyen du cyanate de phényle en diazo-urée et à décomposer cette urée par les acides. Il se forme une urée disubstituée dans laquelle le groupe phényle du cyanate de phényle se combine à un des atomes d'azote, tandis que le radical qui était lié, dans la combinaison diazoamidée primitive, au reste imide, se fixe au second atome d'azote. La diazobenzine-benzylamine, par exemple, donne une diazo-urée de la formule



des combinaisons diazo-amidées ordinaires, dans lesquelles il n'y a que des radicaux alcooliques, Holm a fait quelques recherches avec le diazo-amido-benzine-toluène. La diazo-urée $\text{C}^{30}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}$, qui en dérive, a fourni, par l'ébullition avec les acides, de la p.-tolylphénylurée et une petite quantité de diphenylurée, outre de l'azote, des phénols et des bases. On pouvait supposer, d'après cela, que le diazoamidobenzine-toluène se comportait en même temps comme une diazobenzine-toluidine $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^7\text{H}^7$ et comme une diazotoluène-aniline $\text{C}^7\text{H}^7\text{Az}^2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, ce qui était en rapport avec les vues émises par Laar, que les composés diazoamidés rentrent dans la catégorie des combinaisons tautomères. Mais les auteurs ont observé depuis que les diazo-urées se décomposent par l'ébullition avec les acides de deux manières. La diazobenzine-diphenylurée $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{O}$, par exemple, fournit en majeure partie de la diphenylurée d'après l'équation :



tandis qu'une petite partie fournit de la diazoamidobenzine et du cyanate de phényle :



La diazoamidobenzine se décompose immédiatement en azole, aniline et phénol; une partie du cyanate de phényle entraîné avec la vapeur d'eau forme dans l'allonge de la cornue, où se fait la réaction, de la diphenylurée, tandis que le reste est décomposé par les acides en aniline et acide carbonique.

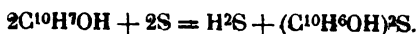
Les auteurs ont transformé toute une série de combinaisons diazoamidées symétriques et mixtes par l'action des cyanates de phényle et de tolyle en diazo-urées correspondantes et ont décomposé ces urées par les acides. Il résulte de ces recherches, pour le détail desquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original, que toutes les combinaisons diazoamidées mixtes étudiées par les auteurs sont des composés uniques, de constitution bien déterminée; on ne peut plus admettre que quelques-unes d'entre elles, comme, par exemple, le diazoamidobenzine-toluène, qui est caractérisé par des réactions correspondant à deux formules, sont des mélanges de deux composés isomères ou des combinaisons tautomères dans lesquelles l'atome d'hydrogène de l'imide, qui se trouve entre les deux atomes d'azote, passerait de l'un à l'autre. Toutes les combinaisons étudiées ont fourni aux auteurs une seule et unique diazo-urée.

Le fait remarquable que beaucoup de combinaisons diazoamidées mixtes réagissent comme si elles avaient deux constitutions différentes peut s'expliquer suivant les auteurs en considérant que toutes les réactions signalées ont été effectuées en présence de l'eau, des acides, des alcalis, des phénols, etc., et que, dans ces conditions, on peut admettre qu'il y a eu des transpositions.

Quant à la position qu'occupe dans les combinaisons diazoamidées mixtes chacun des radicaux liés au groupe complexe — Az = Az — AzH, les auteurs ont observé que de deux radicaux bien différents, c'est le plus négatif qui se lie à l'imide. Cela est vrai seulement pour les combinaisons diazoamidées renfermant des radicaux purement aromatiques. Dans les combinaisons obtenues par Goldschmidt et Holm, au moyen des chlorures diazoïques et de la benzylamine, c'est au contraire le radical le plus positif qui se fixe à l'imide. Il est possible aussi que le poids moléculaire du radical joue un rôle, et il sera nécessaire de faire d'autres recherches pour être fixé à cet égard.

F. R.

Sur un monosulfure de β -naphtol ; St. ONUFROWICZ (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3559). — L'auteur a préparé le monosulfure de β naphtol en suivant les indications données dans un brevet de Dahl et C^{ie}. On chauffe à 170-180° 250 grammes de β -naphtol avec 55 grammes de soufre, en ajoutant peu à peu 200 grammes de bioxyde de plomb. On retire du produit de la réaction le monosulfure $(C^{10}H^6OH)S$, en l'extrayant avec une lessive de soude étendue et le précipitant de cette solution par un acide. Le monosulfure est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool froid ; il est plus soluble à chaud et cristallise de sa solution alcoolique en prismes fusibles à 215°. Il prend naissance d'après l'équation :

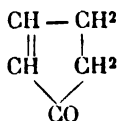


En chauffant le monosulfure avec quatre à cinq fois son poids d'anhydride acétique, à l'ébullition, l'auteur a obtenu un *diacétate* $(C^{10}H^6O.C^2H^3O)_2S$, aiguilles blanches, fusibles à 154°, peu solubles à froid dans l'éther et l'alcool.

Le *dibenzoate* $(C^{10}H^6O.C^7H^5O)_2S$ est en longs feuillets, fusibles à 208°. En chauffant le monosulfure avec du cuivre en poudre, il se forme du β -dinaphtol. Celui-ci, donnant, comme on le sait, par distillation avec la poudre de zinc, de l' α -dinaphtyle, il en résulte que c'est a un dérivé α - β de la naphtaline et qu'il en est de même du monosulfure de naphtol qui a fait l'objet de cette étude.

F. R.

Sur la constitution de l'acide carboxypyrrotritarique ; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 22, p. 146). — Fittig, se fondant sur ce que, dans la condensation de l'éther acétylacétique avec l'acide succinique, on obtient un acide isomère de l'acide carboxypyrrotritarique, l'acide méthronique, qui par la distillation se dédouble aussi en acides carbonique et pyrrotritarique, a considéré tous ces corps comme dérivés d'un noyau spécial, le tétrylone

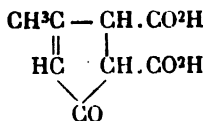


au lieu de les rapporter à la série du furfurane.

Cette manière de voir est contraire à un grand nombre de réactions. Paal a montré que le prétendu phényltétrylone (phénylméthylfurfurane), obtenu de même avec l'éther benzoylacétique,

fixe quatre atomes d'hydrogène, en donnant un dérivé qui est sans aucune action sur le sodium. De plus, aucun de ces dérivés ne réagit avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine, et l'on obtient des substances analogues en déshydratant l'éther dibenzoylbenzoïque ou l'éther phénacylbenzoylacétique, lesquels ne sauraient donner de dérivés du tétrylone.

Enfin, si l'acide carbopyrotritarique possède la formule de Fittig,



étant dissymétrique, il devra donner deux éthers acides et deux acides pyrotritariques par perte d'une molécule de CO^2 .

L'auteur a préparé l'éther méthyléthylque de l'acide carbopyrotritarique. Celui-ci, par saponification, fournit un mélange d'éthers-acides méthylque et éthylque, dans lesquels ce sont deux carboxyles différents qui sont étherifiés.

Par distillation sur le carbonate d'argent, ils perdent chacun CO^2 , et la saponification transforme les éthers qui en résultent dans un seul et même acide pyrotritarique.

De plus, quand on saponifie par l'acide chlorhydrique aqueux les éthers diméthylque et diéthylque de l'acide carbopyrotritarique, on obtient les éthers-acides correspondants qui, par saponification, fournissent aussi le même acide pyrotritarique.

Si on traite leurs sels d'argent, le premier par l'iodure d'éthyle, le second par l'iodure de méthyle, on retrouve le même éther méthyléthylque. Il résulte de là, d'une façon incontestable, que la formule de l'acide carbopyrotritarique est symétrique, et, par suite, qu'il ne saurait dériver du tétrylone.

O. S. P.

Sur l'acide carbopyrotritarique; L. KNORR et W. CAVALLO (*D. ch. G.*, t. 22, p. 153). — Ce mémoire comprend seulement la description des corps mentionnés dans le précédent.

Ether diéthylcarbopyrotritarique. — C'est une huile incolore, bouillant à 275° (284° corr) ($H.=735^{\text{mm}}$); la potasse alcoolique le saponifie complètement, tandis que l'acide chlorhydrique aqueux le transforme en acide *éthylcarbopyrotritarique*. Celui-ci s'obtient aussi directement par l'action de l'acide chlorhydrique fumant sur l'éther diacétylsuccinique. Il fond à 83° et distille seul sans décom-

position; mais en présence du carbonate d'argent, il donne l'éther pyrotritarique bouillant à 208°.

L'éther diméthylcarbopyrotritarique, préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, fond à 63° et bout à 258°. L'acide chlorhydrique fumant le transforme à froid en acide méthylcarbopyrotritarique, fusible à 129° et distillable sans décomposition. Par distillation de son sel d'argent, on obtient l'éther méthylpyrotritarique, qui bout à 192°.

L'éther méthyléthylcarbopyrotritarique, préparé comme il a été dit dans la note précédente, bout à 268°. Il n'a pu être solidifié, et présente une fluorescence bleue. L'acide chlorhydrique aqueux le transforme en un mélange des deux acides méthyl- et éthylcarbopyrotritarique déjà décrits et que l'on sépare en les faisant cristalliser dans l'alcool absolu.

O. S. P.

Sur les dérivés de l'acide phénacylbenzoylacétique; S. KAPF et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3053).—

Lorsque l'on saponifie par la potasse aqueuse l'éther phénacylbenzoylacétique $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, il se produit, en même



temps que des acides benzoïque et benzoylpropionique (*Bull.*, t. 50, p. 463), un corps insoluble qui est un mélange d'éther inaltéré et de diphénacyle $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}_5$. L'acide diphénacylcarbonique, qui se produit d'abord, est instable et n'a pu être isolé. En reprenant le résidu par un peu d'acide acétique froid, on enlève l'éther, et le diphénacyle est purifié par cristallisation dans l'alcool ou la ligroïne. Il fond à 144-145° et distille sans altération quand on le chauffe en petite quantité. Il donne avec la phénylhydrazine une dihydrazone qui noircit vers 170° et fond à 180°. Il s'altère très rapidement à la lumière. De même, avec l'hydroxylamine, il donne une dioxime fusible à 203°.

Chauffé en tube scellé vers 130° avec l'acide chlorhydrique concentré, le diphénacyle donne en quantité théorique le α' -diphénylfurfurane, déjà obtenu au moyen de l'acide phénylacétylènebenzoylacétique.

Ce corps se dissout en vert dans l'acide sulfurique, et la solution, versée dans l'eau, lui communique une belle fluorescence.

La même réaction a lieu avec le diphénacyle.

Par l'action du sodium sur une solution alcoolique de diphénylfurfurane, on obtient un dérivé tétrahydrogéné, insoluble dans l'eau, bouillant à 320° et sans action sur le trichlorure de phosphore ou le chlorure d'acétyle, même à l'ébullition.

Le persulfure de phosphore transforme de même le diphénacyle en *αα'*-diphénylthiophène, corps cristallisé, insoluble dans l'eau, fusible à 159°, et distillant sans décomposition. En chauffant avec le persulfure de phosphore une solution acétique d'éther phénacylbenzoylacétique, il se fait de l'acide *diphénylthiophénecarbonique*, mais mélangé toujours d'une certaine quantité d'acide *diphénylfurfuranecarbonique* dont on n'a pu le séparer.

Ce dernier acide, que les auteurs ont décrit précédemment (*loc. cit.*), se prépare aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther phénacylbenzoylacétique.

L'acide *phénylacétylènebenzoylacétique*
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array} > \text{CHCO}^2\text{H}$$
 déjà décrit donne avec le brome un dérivé de substitution monobromé, fusible à 200°; mais on n'a pu obtenir aucun produit d'addition. Il se combine avec deux molécules de phénylhydrazine en
$$\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Az}^2\text{H}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$$
 donnant sans doute le corps
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 très

altérable et insoluble dans les alcalis.

L'éther *diphénylpyrrolcarbonique* se produit en quantité théorique par l'action de l'acétate d'ammoniaque sur une solution acétique d'éther phénacylbenzoylacétique. Il fond à 159°.

L'acide libre fond à 216°, et non à 261°, comme cela avait été indiqué dans le mémoire antérieur.

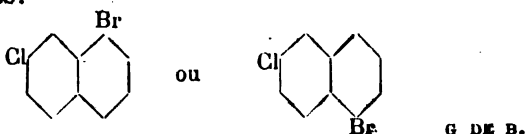
Le *αα'*-diphénylpyrrol se produit dans la saponification par la potasse alcoolique de l'éther précédent et aussi par l'action de l'acétate d'ammoniaque sur le diphénacyle. Le rendement est alors théorique. Il fond à 143°. Il se dissout dans l'acide sulfurique, comme l'éther et l'acide précédents, avec une coloration violette et une fluorescence bleue très vive.

Par l'action de l'aniline sur l'éther phénacylbenzoylacétique, on obtient l'éther *αα'*-Az-triphénylpyrrol-β-carbonique. Il cristallise en fines aiguilles jaunes, solubles dans l'éther et fondant à 169°.

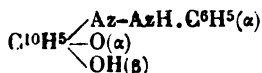
La saponification de cet éther se fait très difficilement. Il faut chauffer longtemps au réfrigérant à reflux avec la potasse alcoolique. Le sel de potassium est peu soluble dans l'eau, même bouillante. L'acide fond à 273° et peut être sublimé sans altération. Il faut le distiller avec de la chaux pour le transformer en *triphénylpyrrol*. Celui-ci cristallise par refroidissement de sa solution acétique en aiguilles blanches, fusibles à 229°, qui ne se dissolvent guère à froid que dans le chloroforme. Il se produit en même temps un corps isomère fondant à 140° et qui n'est pas encore étudié.

O. S. P.

Sur les dérivés β -chloro- α -bromés de la naphthaline; J. GUARESCHI (*Annali di chimica e farmacologia* 1888, p. 106). — Action du brome sur la β -monochloronaphtaline. — On verse peu à peu, en refroidissant, 13^{cc},5 de brome sur 40 grammes de naphthaline chlorée; la réaction est violente et accompagnée de torrents d'acide bromhydrique. L'excès de brome est éliminé à l'aide d'un courant d'air. Le produit obtenu est exprimé dans des doubles de papier buvard et purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool. Quant à la partie liquide, on la purifie par distillation. Cette dernière a pour formule $C^{10}H^6ClBr$, et bout à 310-314°; elle est entraînée par la vapeur d'eau. L'isomère solide (β -chloro- α -bromonaphtaline) fond à 68-69° et bout à 275-280° sous la pression de 745 millimètres. L'acide chromique la transforme en acide β -chlorophtalique accompagné d'une moindre quantité d'acide α -monobromophtalique. La formule de la chlorobromonaphtaline, fusible à 68-69°, doit donc être représentée par l'un des schémas suivants:

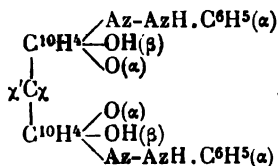


Dérivés phénylhydraziniques de l'oxynaphtoquinone; Th. ZINCKE et H. THETAN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2200). — Les auteurs ont assigné précédemment au composé (*Bull.*, t. 44, p. 336) qui prend naissance par l'action de la phénylhydrazine sur l'oxynaphtoquinone la formule :



Leurs nouvelles recherches confirment cette supposition.

La benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone réagissent sur 2 molécules de l'hydrazide pour donner des combinaisons de la formule générale :



dans cette réaction, ce sont 2 atomes d'hydrogène provenant de 2 molécules de naphthoquinone qui s'unissent à l'atome d'oxygène de l'aldéhyde pour former 1 molécule d'eau.

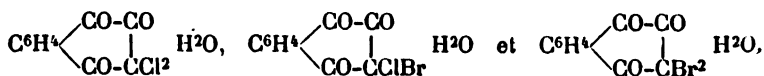
La benzaldéhyde donne avec l'oxynaphtoquinone une combinaison qui, réagissant de nouveau sur la phénylhydrazine, fournit le même produit que les auteurs avaient obtenu autrefois en faisant réagir la benzaldéhyde sur la phénylhydrazide de l'oxynaphtoquinone.

La combinaison de la benzaldéhyde avec l'oxynaphtoquinone, la *benzylidènedisoxynaphtoquinone* ($C^{10}H^4O^2.OH$) $^2CH.C^6H^5$ est facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther, le chloroforme et la benzine; elle cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 211-214° en se colorant.

Lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de ce composé avec la phénylhydrazine, il se forme un précipité rouge foncé, cristallin, doué des propriétés de la combinaison déjà décrite, obtenue en partant de l'hydrazide de l'oxynaphtoquinone.

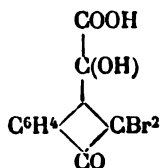
La combinaison de l'acétaldéhyde avec l'hydrazide en question est en aiguilles rouge foncé, fusibles à 258° en se décomposant; la combinaison correspondante de l'acétone cristallise en aiguilles rouge-jaune, fusibles à 245-260° en se décomposant. F. R.

Action des acides hypochloreux et hypobromeux sur les chlore- et brome-oxynaphtoquinones et leur transformation en dérivés de l'hydrindène et de l'indène; Th. ZINCKE et C. GERLAND (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2379). — Les auteurs ont obtenu précédemment (*Bull.*, t. 49, p. 806) par l'action du chlore et du brome sur les chloroxy- et bromoxynaphtoquinones trois dérivés triacétoniques



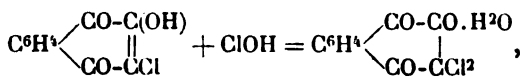
qu'ils ont étudiés de plus près; ces dérivés sont analogues à ceux que l'un des auteurs a préparés en partant de la β -naphtoquinone et de l'amido- β -naphtol; ils dérivent comme eux d'une hydronaphtaline.

Ils se transforment par addition des éléments de l'eau en dérivés carboxyliques de l'acéto-oxy-hydro-indène, par exemple :



Ces acides, soumis à l'oxydation, fournissent des diacétone-hydroindènes, comme, par exemple, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CBr^2$.

On prépare très facilement les acides oxycarboxylés dont il est question, ainsi que les dérivés du diacétone-hydrindène en faisant réagir les acides hypochloreux ou hypobromeux sur une solution de la chloro- ou de la bromo-oxynaphtoquinone dans le carbonate de sodium. Il se forme en premier lieu un dérivé triacétonique :



qui, sous l'influence des alcalis, passe à l'état d'oxy-acide, lequel est oxydé, par l'acide hypochloreux en excès, pour donner une diacétone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CCl^2$.

Ces combinaisons se transforment facilement en dérivés de l'indène



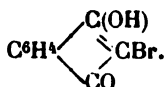
Enfin, les diacétones halogénées fournissent des dérivés halogénés de l'acide acétophénone-o.-carbonique.

I. DÉRIVÉS DE L'ACIDE ACÉTONE-HYDRINDÈNE-CARBONIQUE. — *Acide β -dichloro- α -acétone-hydrindène-carbonique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH)COOH \\ \diagdown CCl^2.H^2O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$,

crystallise dans l'acide chlorhydrique en prismes fusibles à 127-128°; son éther méthylique fond à 121-122° et sa combinaison acétylée cristallise en feuillets brillants, fusibles à 125°.

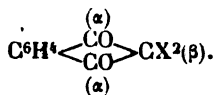
Acide β -bromochloro- α -acétone-hydrindène-carbonique. — Il cristallise dans l'acide chlorhydrique bouillant en aiguilles fusibles à 126-127°; l'acide anhydre fond à 130°. Son éther méthylique fond à 134-135°; sa combinaison acétylée est en feuillets rhombiques, fusibles à 136-137°.

Acide β -dibromo- α -acétone-hydrindène-carbonique. — Il cristallise dans l'acide chlorhydrique bouillant en aiguilles fusibles à 126-127°; dans la benzine en prismes monocliniques, fusibles à 137-138°. L'acide anhydre fond vers 170°. Il se décompose par l'ébullition avec l'eau pour donner le monobromure déjà décrit :



Son éther méthylque est en prismes monocliniques, fusibles à 137°, et son dérivé acétylé en feuillets brillants.

II. DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L' α -DIACÉTONE-HYDRINDÈNE, de la formule générale

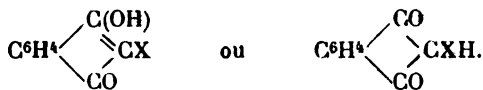


Pour préparer ces dérivés, il est nécessaire de partir des oxyacides correspondants purs. On fait agir le chlore ou le brome sur une solution de chloro- ou bromo-oxynaphtoquinone dans le carbonate de sodium jusqu'à décoloration, on précipite le produit de la réaction par l'acide acétique, on filtre et on oxyde à chaud par l'acide chromique en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.

Le *dichloro- α -diacétone-hydrindène* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$ est en feuillets brillants, fusibles à 125°.

Le dérivé *chlorobromé* correspondant cristallise en feuillets fusibles à 146-147°; le dérivé *dibromé* fond à 176°.

III. DÉRIVÉS DE L'ACÉTONE-OXY-INDÈNE d'une des deux formules générales :



β -Chloro-acétone-oxy-indène. — On le prépare en dissolvant l'acide chlorobromo-oxy-hydrindène-carbonique décrit plus haut, dans les alcalis étendus et laissant digérer cette solution quelques instants. Il cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu en feuillets blancs, fusibles à 114°.

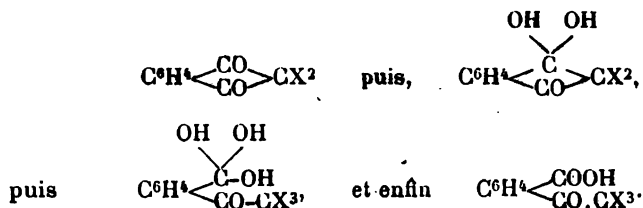
β -Bromo-acétone-oxy-indène. — Se prépare comme le dérivé ci-dessus en partant de l'acide dibromo-oxy. Ce composé n'a pas pu être bien caractérisé; les auteurs n'ont pu l'obtenir qu'en aiguilles colorées, fusibles vers 118°.

P. R.

Transformation des dérivés de l'hydrindène et de l'indène en acides acétophénone-carboniques substitués; TH. ZINCKE et C. GENLAND (D. ch. G., t. 21, p. 2395. Voir le mémoire précédent). — En étudiant l'action des acides hypochloreux et hypobromeux sur les oxynaphtoquinones halogénées, les auteurs ont observé la formation d'une petite quantité d'acides halogénés qu'ils ont reconnu depuis être des

acides acétophénone-carboniques substitués. Ces acides se dissolvent dans une lessive de soude avec élimination de bromoforme ou de chloroforme.

Les auteurs pensaient que dans la formation des acides acétophénone-carboniques trihalogénés au moyen des diacétones, ceux-ci se transformaient d'abord, sous l'influence du carbonate de sodium, en partie en acides acétophénone-carboniques dihalogénés $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CHX^2 \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$, puis en dérivés trihalogénés par l'action de l'halogène en solution alcaline. Il est possible aussi qu'une partie de la diacétone se transforme en hydrate et que celui-ci passe directement, par addition de XOH , à l'état d'acide acétophénone-carbonique, les trois hydroxyles et le carbone qui les unit se scindant immédiatement en $COOH$ et H^2O . On aurait donc :



L'acétone-oxy-indène $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown CX \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$, traité en solution dans le carbonate de sodium par les halogènes, donne également l'acide trihalogéné dont il est question ci-dessus, en même temps qu'il se forme une diacétone dihalogénée.

Lorsqu'on emploie un alcali à la place d'un carbonate, on obtient de l'acide phtalique et du méthane trihalogéné : cette réaction est évidemment due à l'action de l'alcali sur l'acide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CX^3 \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ qui prend d'abord naissance. On l'observe encore lorsqu'on traite l'acide dichloro-acétophénone-carbonique par un hypochlorite alcalin, au lieu d'employer l'acide hypochloreux.

Les auteurs décrivent les dérivés suivants :

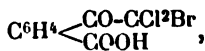
Acide dichloro-acétophénone-o.-carbonique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CHCl^2 \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$.

Cristallise en prismes monocliniques, brillants et incolores, fusibles à 124° . Son éther méthylique est en cristaux monocliniques, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique, peu solubles dans l'éther.

Acide trichloro-acétophénone-o.-carbonique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CO-CCl}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

— Aiguilles brillantes, fusibles à 142°. Une lessive de soude le décompose en acide phtalique et chloroforme.

Acide dichlorobromo-acétophénone-o.-carbonique



fusible à 150°.

Acide chlorodibromé, fusible à 153°.

Acide tribromé, fusible à 159-160°. Il cristallise avec 1 molécule d'eau.

F. R.

Sur un nouvel acide α -naphtylamine-sulfonique;
R. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2370). — On connaissait jusqu'ici 6 acides naphtylamine-monosulfoniques; l'auteur a préparé un septième isomère, qu'il appelle *acide α -naphtylamine- β -monosulfonique*, par l'action de l'acide sulfurique modérément concentré soit sur l'acide naphthionique, soit sur l'acide naphthalidinesulfonique.

L'acide pur cristallise dans l'eau en tables rhombiques; obtenu par décomposition de son sel de sodium, il cristallise en longues aiguilles. Il est soluble dans 50 parties d'eau bouillante et dans 450 parties d'eau froide; il est moins soluble dans l'alcool et fort peu dans l'éther ou la benzine. Ses sels de sodium, de potassium et d'ammonium sont très facilement solubles dans l'eau. Le sel de baryum est difficilement soluble et cristallise en feuillets triangulaires et dentelés.

Les sels de calcium et de magnésium sont également peu solubles dans l'eau et cristallisent bien.

La combinaison diazoïque qui en dérive se transforme, par l'action de l'acide nitrique étendu, en acide dinitro-naphtolsulfonique, qui se distingue des acides isomères connus jusqu'ici, en ce qu'il donne un sel de potassium facilement soluble et un sel de baryum peu soluble.

F. R.

Sur un acide β -chloronaphtaline-sulfonique;
S. FORSLING (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2802). — L'auteur a décrit précédemment (*Bull.*, t. 49, p. 221) un acide β -amidonaphtaline-sulfonique. En diazotant celui-ci et faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, il a obtenu l'acide chloré correspondant, dont le chlorure $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{matrix}$ est aiguilles incolores, fusibles à 129°.

Le bromure $\text{C}^{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$ cristallise en petites aiguilles, fusibles à 139° et l'amide $\text{C}^{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{AzH}_2 \end{smallmatrix}$ fond à 235° .

L'acide chloronaphtaline-sulfonique dont il est question avait déjà été préparé par Arnell au moyen de la β -chloronaphtaline et de l'acide sulfurique fumant. Il correspond à la β -dichloronaphtaline, fusible à $61^\circ, 2$ dont la constitution est $\beta_1 - \alpha_1$ ou $\beta_1 - \alpha_2$. F. R.

Dérivés thionés de la β -dinaphtylamine; O. KYM (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2807). — Le protochlorure de soufre réagit, d'après les recherches de l'auteur, sur la β -dinaphtylamine en solution dans la benzine pour donner deux *dithio-naphtylamines* isomères $\text{S}^2 \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} \text{AzH}$, une petite quantité de la thio- β -dinaphtylamine $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} \text{AzH}$ fusible à 236° , déjà décrite par Ris, ainsi que des produits secondaires de couleur foncée.

L'une des combinaisons dithionées cristallise en feuillets jaunes, fusibles à 205° , l'autre en baguettes rouge-jaune, fusibles à 220° . Ces deux substances, spécialement la première modification, sont fort peu solubles. L'alcool, l'éther, l'acide acétique en dissolvent à peine; elles sont aussi difficilement solubles dans la benzine, un peu plus dans le sulfure de carbone.

En cherchant à faire cristalliser dans le cumène, le pétrole ou l'aniline, la modification cristallisée en feuillets, l'auteur a remarqué qu'il se formait la thio- β -dinaphtylamine fusible à 236° , par élimination d'hydrogène sulfuré. Cette transformation s'opère le plus rapidement avec l'aniline. La seconde modification fournit, également, en présence d'aniline bouillante, de l'hydrogène sulfuré et la même thiadinaphtylamine.

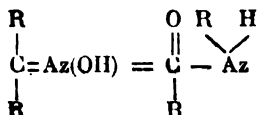
En chauffant la dithio-dinaphtylamine fusible à 205° avec de l'anhydride acétique, on obtient l'*acétylthio- β -dinaphtylamine* $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} \text{Az} \cdot \text{C}^2\text{H}_3\text{O}$, aiguilles fines et brillantes, fusibles à 211° , facilement solubles dans l'alcool tiède et la benzine.

Le bichlorure de soufre fournit avec la β -dinaphtylamine, en solution dans la benzine, la thio- β -dinaphtylamine de Ris; il se forme en même temps, mais en beaucoup moins grande quantité, un isomère moins soluble en cristaux blancs, fusibles à 303° , ainsi qu'un composé dont la teneur en soufre correspondrait à la formule d'une *monothiotétranaphtyldiamine* $\text{S}(\text{C}^{10}\text{H}_6 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^{10}\text{H}_7)^2$, fusible à 307° . En cherchant à reproduire cette combinaison au

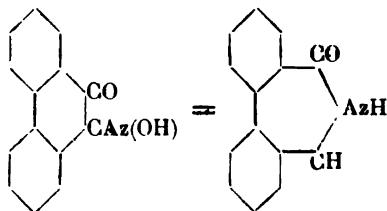
moyen de la β -dinaphthylamine et de la quantité voulue de bichlorure de soufre, l'auteur a toujours obtenu, comme produit principal, la thio- β -dinaphthylamine fusible à 236°.

F. R.

Transposition moléculaire de la phénanthrène-quinone-monoxime; P. WEGERHOFF (*D. ch. Ges.*, t. 21, p. 2355). — On sait que les acétonoximes subissent dans certaines conditions une transposition moléculaire représentée par le schéma suivant :



D'après les recherches de l'auteur, la monoxime de la phénanthrènequinone subit une transposition analogue et se transforme en diphénimide



lorsqu'on la chauffe pendant trois heures à 140° avec de l'acide chlorhydrique. La diphénimide se présente sous la forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, fusibles à 215°. Elle se transforme facilement, par addition d'une molécule d'eau ou d'une molécule d'ammoniaque, en acide *diphénamique* et en *diphénamide*. L'acide diphénamique fond à 187-188°.

L'acide sulfurique concentré fournit avec la phénanthrène-quinone-oxime un autre produit de transposition qui n'est autre que l'amide de l'acide diphénylène-acétone-carbonique découvert

récemment par Gräbe et Aubin. Cette amide

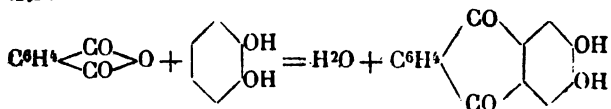
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{AzH}^2 \end{array}$$

tallise dans l'alcool absolu en aiguilles fines, jaunâtres, fusibles à 225° et renfermant une demi-molécule d'alcool de cristallisation. L'auteur l'a obtenue également par l'action de l'acide sulfurique sur la diphénimide, ce qui prouve que la transposition de la monoxime en question au moyen de l'acide sulfurique est tout à fait normale, et que la formation de l'amide dont il vient d'être parlé provient de l'action déshydratante de l'acide sulfurique.

Le pentachlorure de phosphore, le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique agissent de la même manière sur la monoxime de la phénanthrène-quinone.

F. R.

Sur une nouvelle dioxyanthraquinone, l'hystazarine ; C. LIEBERMANN (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 2501). — L'auteur a opéré la synthèse du dixième et dernier isomère de la dioxyanthraquinone en utilisant la réaction de Bæyer et Caro au moyen de laquelle ces savants ont obtenu de l'alizarine. En chauffant la pyrocatechine avec de l'anhydride phthalique en présence d'acide sulfurique, il se forme, en effet, non seulement l'alizarine, mais encore l'isomère que l'auteur recherchait, et cela en vertu de l'équation :



Cet isomère, que l'auteur désigne par le nom d'*hystazarine*, est facile à séparer du produit de la réaction grâce à son insolubilité dans la benzine.

L'hystazarine se fixe sur les mordants, en particulier sur les mordants d'alumine, mais d'une manière très incomplète. On peut dire que pratiquement la position voisine des hydroxyles ne suffit pas à elle seule pour donner aux combinaisons qui en sont douées des propriétés tinctoriales suffisantes. Il est nécessaire pour cela que les hydroxyles se trouvent en position α - β comme dans l'alizarine.

F. R.

Sur l'hystazarine ; A. SCHÖLLER (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 2503) (Voir le mémoire précédent). — On prépare l'hystazarine en chauffant pendant quatre heures et demie à cinq heures à 140-145°, 5 grammes de pyrocatechine, 6^{sr},8 d'anhydride phthalique, 75 grammes d'acide sulfurique concentré ; on coule le produit de la réaction dans l'eau, on dissout le précipité dans la potasse étendue, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique ; on purifie le produit desséché par l'alcool, puis par la benzine pour séparer l'hystazarine de l'alizarine formée dans la réaction, cette dernière étant soluble dans la benzine.

L'hystazarine $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_2$ cristallise dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles fines, fusibles au-dessous de 260° en se colorant fortement. Elle est soluble dans les alcalis avec une coloration bleue, dans l'ammoniaque avec une coloration violette et dans

l'acide sulfurique avec une coloration rouge-sang. Elle fournit avec l'eau de baryte un sel de baryum bleu, légèrement soluble à chaud, et avec la chaux un sel insoluble et violet. Sa solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration verte et réduit à chaud la solution d'argent.

La diacétylhystazarine $C^{14}H^6O^2(OC^2H^3O)^2$ cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 205-207°.

L'hystazarine a donné, par réduction, au moyen de la poudre de zinc, de l'anthracène.

F. R.

Dérivés de l'anthranol; F. GOLDMANN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2505). — Lorsqu'on fait agir l'iodeure d'éthyle en présence de lessive de potasse sur l'anthranol, il se forme, outre l'éther, de l'anthranol et la diéthylanthrone, déjà décrits par l'auteur (*Bull.*, t. 50, p. 325), l'éther éthylique de l'éthylanthranol

$C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup C(OC^2H^5) \\ \diagdown C(C^2H^5) \end{array} C^6H^4$, qu'on sépare du produit de la réaction

après en avoir éliminé la diéthylanthrone, au moyen de sa combinaison avec l'acide picrique, puis en décomposant celle-ci par l'ammoniaque étendue. L'éther en question cristallise en aiguilles faiblement colorées en jaune, fusibles à 77°; il est très facilement soluble dans la benzine, la ligroïne, l'éther, et les solutions étendues présentent une belle fluorescence bleue.

Il fournit à l'oxydation, par l'acide chromique en solution acétique et froide, l'éthyloxanthranol $C^6H^4 \begin{array}{c} CO \\ \diagdown C(OH) \\ \diagup C^2H^5 \end{array} C^6H^4$ décrit par

Liebermann (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 212, p. 70).

L'auteur signale encore une réaction permettant de reconnaître l'anthranol et constatant en même temps son caractère de phénol. Lorsqu'on ajoute à une solution alcaline étendue d'anthranol de l'acide diazobenzinesulfonique en suspension dans l'eau, le mélange se colore aussitôt en bleu intense. La matière colorante formée se dissout dans l'eau avec une coloration orange, et dans les alcalis étendus avec une couleur bleue. Elle teint la soie et la laine sur bain acidulé à l'acide acétique en orangé. Les autres combinaisons diazoïques fournissent, avec l'anthranol, des couleurs azoïques jaunes et rouges.

F. R.

Dérivés de l'anthranol; F. HALLGARTEN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2508). (Voir le mémoire précédent). — Pour faire suite au travail de Goldmann, l'auteur décrit quelques dérivés ob-

tenus par l'action des alcools halogénés, en présence des alcalis, sur l'anthranol.

Diméthylanthrone $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$. — Cristallise dans la benzine et un peu de ligroïne en cristaux faiblement colorés en jaune, fusibles à 93-94°, insolubles dans les alcalis. La diméthylanthrone donne, par oxydation, de l'antraquinone et, par hydrogénation au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'*hydrure de diméthylanthracène* $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$, cristaux blancs fusibles à 56°, solubles dans l'éther, la benzine et l'acide acétique.

Dibenzylanthrone $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ C(C^7H_7)_2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$. — Cristallise dans la benzine en cristaux blancs, brillants, fusibles à 217°, insolubles dans les alcalis et la ligroïne.

Hydrure de dibenzylanthracène $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C(C^7H_7)_2 \end{smallmatrix} > C^6H^4$. — Cristaux blancs fusibles à 115°, facilement solubles dans l'éther, moins solubles dans la benzine et l'alcool.

Amylhydro-anthrone $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH(C^5H_{11}) \end{smallmatrix} > C^6H^4$. — Cristaux jaunâtres, fusibles à 252-253°, peu solubles dans l'alcool et la ligroïne, insolubles dans l'acide acétique. Ses solutions étendues présentent une fluorescence bleue. Dans la réaction qui donne naissance à ce composé, il se forme probablement un isomère. F. R.

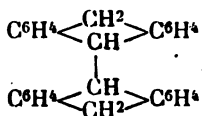
Sur les hydrures d'anthracène; L. LUCAS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2510). — Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique et le phosphore sur l'anthracène, on constate qu'en augmentant la proportion de phosphore et en opérant à des températures plus élevées on obtient des dérivés plus hydrogénés que ceux qui ont été décrits par Graebe et Liebermann.

Le *perhydro-anthracène* $C^{14}H^{24}$ prend naissance en employant pour 1^{re},5 d'anthracène 1^{re},5 de phosphore, 8 grammes d'acide iodhydrique et chauffant douze heures à 250°. Il se présente sous la forme de feuillets incolores, fusibles à 88°, distillant vers 270°, volatils avec la vapeur d'eau. Le brome, en solution dans le sulfure de carbone, l'attaque à peine, et l'acide chromique ne le transforme pas en anthraquinone, mais en un produit intermédiaire non encore étudié.

En chauffant pendant cinq à six heures seulement, on obtient des produits huileux et des cristaux fusibles à 52-53°, qui correspondent à peu près à la formule $C^{14}H^{20}$.

Ces hydrides ne fournissent pas d'antraquinone par oxydation avec l'acide chromique, mais distillés sur de la pierre ponce chauffée au rouge ils donnent de l'anthracène. F. R.

Dérivés du dianthryle; H. SACHSE (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2512). — L'auteur a obtenu (*Bull.*, t. 50, p. 326) le tétrahydure de dianthryle $C^{28}H^{18}.H^4$, en faisant bouillir 2 grammes de dianthryle avec de l'alcool et 150 grammes d'amalgame de sodium à 4 0/0. Cet hydride cristallise en aiguilles prismatiques fusibles à 248-249°, difficilement solubles dans l'alcool, facilement dans la benzine à chaud. Il est très probablement de constitution analogue à celle du dihydride d'anthracène et serait représenté par la formule :



Lorsqu'on chauffe le dianthryle avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient seulement le dihydride d'anthracène fusible à 106°.

Le brome agissant sur le tétrahydure de dianthryle en solution dans le sulfure de carbone le transforme nettement en dibromanthracène.

Le dinitrodianthryle ne se comporte pas de la même manière; il se forme dans ces conditions du dibromdianthryle, ce qui confirme la formule de constitution donnée pour ce composé par Gimbel (*Bull.*, t. 49, p. 364).

En chauffant pendant une heure, en tube scellé à 180°, le dinitrodianthryle avec de l'acide chlorhydrique, il se forme du *dichlorodianthryle* $C^{28}H^{16}Cl^2$, aiguilles dorées qui ne fondent pas encore à 300°.

Ce composé se dissout assez facilement dans la benzine, difficilement dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable; ses solutions étendues possèdent une fluorescence bleue. F. R.

Préparation de la flavopurpurine pure; G. JEL-LINEK (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2524). — La flavopurpurine du commerce renferme en particulier, comme impuretés, diverses di-oxy-antraquinones (acide anthraflavique).

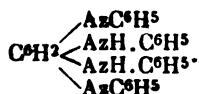
La méthode de purification proposée par l'auteur est basée sur le fait que l'acétate de plomb précipite, dans les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques, la flavopurpurine seulement, sous forme de sel de plomb rouge brun. Lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans ce sel, il perd la moitié de son plomb en devenant

plus clair. Ce dernier sel est soluble dans l'ammoniaque, tandis que le premier dont il est question ne se dissout que dans la potasse ou la soude.

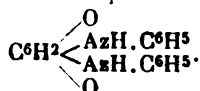
La flavopurpurine du commerce renferme environ 70 0/0 de flavopurpurine, le reste étant constitué en majeure partie par de l'acide anthraflavique.

F. R.

Sur l'azophénine et l'induline; O. FISCHER et E. HEPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2617). — D'après les recherches précédentes des auteurs (*Bull.*, t. 30, p. 327), la formule qui rend le mieux compte des synthèses et des décompositions de l'azophénine est la suivante :



Les auteurs fournissent une nouvelle preuve à l'appui de cette formule. Ils ont en effet obtenu, par décomposition de l'azophénine au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, un composé bien cristallisé qui n'est autre que la *quinone-dianilide*



Il se forme en même temps dans cette réaction de l'aniline.

La détermination de la constitution de l'azophénine a de l'importance pour celle des indulines, qu'on obtient soit au moyen de l'azophénine, soit au moyen des bases nitrosées. Il est très probable aussi que les indulines sont dans un rapport étroit avec les safranines, comme c'est le cas pour le bleu de Meldola, d'après les recherches de Nietzki.

Les auteurs ont observé que lorsqu'on fait réagir la nitrosodiphénylamine sur le chlorhydrate d'aniline, il se forme de la phénylsafranine, de l'induline soluble dans l'alcool et du noir d'aniline insoluble.

On sait qu'en chauffant l'azophénine avec l'aniline et son chlorhydrate on obtient une induline très difficilement soluble; il a paru intéressant aux auteurs d'étudier les réactions analogues dans la série de la naphthaline. Un grand nombre de dérivés azoïques et nitrosés renfermant un noyau de la naphthaline fournissent l'*anilidonaphtoquinone-anile* lorsqu'on opère la fusion à une température ne dépassant pas 100°; il se forme en même temps une substance blanche de constitution inconnue, ainsi qu'une

matière colorante rouge appartenant à la classe des indulines. Si l'on élève la température, l'anilidonaphtoquinone-anile disparaît peu à peu pour être remplacée par la matière colorante rouge.

Lorsqu'on chauffe quelques heures à 110-120° 1 partie de nitroso-éthyl- α -naphtylamine ou de nitrosophényl- α -naphtylamine avec 1 partie de chlorhydrate d'aniline et 3-4 parties d'aniline, le produit de la fusion devient rouge foncé et fournit, après purification et traitement à l'ammoniaque, la base d'une nouvelle matière colorante. Cette base fond à 235°; elle est très stable, peu soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool; elle correspond à la formule $C^{22}H^{19}Az^3$ et les auteurs lui donnent le nom de *rosinduline*. Elle fournit des sels bien cristallisés et se transforme par réduction en une leucobase qui s'oxyde rapidement à l'air.

Lorsqu'on chauffe la rosinduline en tube scellé, à 150° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient l'iodhydrate d'aniline et l'iodhydrate d'une base possédant la formule $C^{22}H^{18}Az^3$, qui prend naissance au moyen de la rosinduline par élimination d'aniline et addition d'hydrogène.

F. R.

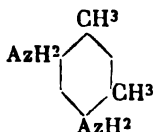
Sur les eurhodines; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2418). — L'auteur a désigné jusqu'ici sous le nom d'*eurhodines* les matières colorantes qui dérivent des azines par l'entrée d'un groupe amido dans la molécule, tandis qu'on considère comme *safranines* les dérivés diamidés de diverses bases azoniums. Il propose d'étendre la dénomination d'eurhodines aux dérivés polyamidés des azines, et celle de safranines à tous les dérivés amidés des azoniums. De cette manière, ces matières colorantes formeraient des familles naturelles, dans lesquelles on pourrait classer toutes celles qui sont connues. Le rouge de toluylène, par exemple, rentrerait dans la classe des eurhodines, tandis que les dérivés monoamidés des bases azoniums, étudiés récemment, appartiendraient à celle des safranines.

Dans la préparation des eurhodines et des safranines, on remarque, dans beaucoup de cas, une phase intermédiaire dans laquelle il y a formation d'indamine. L'auteur s'est demandé si cette phase était nécessaire, ou si, dans certains cas, on pourrait l'éviter.

La formation d'une indamine dépend de la présence, dans les amines employées, de positions para libres par rapport aux groupes amidogènes. Il suffit, au contraire, pour la formation des azines ou des bases azoniums, qu'il existe des positions ortho libres à côté des groupes amidogènes non attaqués.

L'auteur a voulu examiner si une métadiamine dans laquelle les

positions ortho, par rapport aux groupes amidogènes, seraient libres donnerait directement une eurhodine sans la production intermédiaire d'une indamine. Les recherches expérimentales qu'il a faites avec la métaxylènediamine



lui ont donné un résultat négatif.

Il en résulte que le nombre des eurhodines qu'on espérait pouvoir préparer est réduit, et qu'il existe des métadiamines pour lesquelles la réaction typique de la formation d'eurhodine ne saurait être employée.

L'auteur a constaté, en outre, que les réactions connues des métadiamines ne sont pas applicables à la métaxylènediamine, ces réactions étant basées sur la présence de positions para libres. Par contre, on peut facilement diazoter la diamine en question, ce qui n'est généralement pas le cas pour les métadiamines. L'auteur n'a pas isolé la combinaison diazoïque, mais il a obtenu les matières colorantes dérivées en la copulant avec des amines et des phénols.

F. R.

Action de l'acide hypochloreux sur la quinoléine et ses dérivés; A. EINHORN et R. LAUCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **243**, p. 342). — Les auteurs ont déjà indiqué la formation du carbostyrile dans l'action de l'acide hypochloreux sur la quinoléine (*Bull.*, t. **46**, p. 168). Ils ont aussi signalé dans leur premier mémoire la formation d'un corps chloré fondant à 112°.

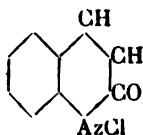
Pour préparer ce produit, on ajoute 50 grammes de quinoléine à une solution bouillante de 150 grammes d'acide borique dans 400 grammes d'eau; on porte ensuite le volume liquide à 10 litres. On ajoute ensuite 2 litres d'une solution de chlorure de chaux préparée par digestion pendant plusieurs heures de 1 partie de chlorure de chaux pour 5 parties d'eau froide: pendant la nuit, le corps chloré se précipite à l'état de pureté. On l'obtient facilement, sous forme de beaux prismes incolores, en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante, l'éther acétique ou l'acide acétique cristallisable. Cette combinaison se dissout également dans les acides et dans les alcalis; l'acide carbonique la reprécipite inaltérée. Si l'on fait bouillir quelque temps la solution dans la potasse et qu'on fasse ensuite passer un courant d'acide carbonique, c'est du carbostyrile qui se précipite.

Quand on fait agir sur cette combinaison le perchlorure de phosphore, on obtient l' α -chloroquinoléine qui a été décrite par Friedländer et Ostermaier (*Bull.*, t. 33, p. 220). Dans aucun cas, on n'a réussi à remplacer l'atome de chlore par un groupe monovalent.

Quant on dissout ce corps dans l'alcool absolu à la température du bain-marie, il se produit soudain une vive réaction, et l'on obtient par refroidissement une combinaison isomère de la première, qui fond à 262-263°.

Dans cette nouvelle combinaison, le chlore est si solidement lié au noyau quinoléique, que ni l'oxyde d'argent humide, ni l'acide sulfureux, ni la poudre de zinc et l'acide acétique ne peuvent l'en détacher. Il se dissout dans les alcalis et est reprécipité par l'acide carbonique; son sel de potassium cristallise facilement, ce qui n'avait pas lieu avec la combinaison isomère. Ce corps est chloré dans le noyau benzénique; c'est le *parachlorocarbostryle*. Quand on l'oxyde par le permanganate de potassium en solution alcaline, on le transforme en *isatine chlorée* fondant à 247-248°.

Il semblerait assez naturel que le carbostryle chloré, que l'on obtient par l'action du chlorure de chaux sur le borate de quinoléine, fût un véritable éther hypochloreux du carbostryle, ce qui s'accorderait parfaitement avec son peu de stabilité. Les auteurs n'admettent pas cette opinion; ils trouvent que leur produit a beaucoup plus d'analogie de propriétés avec des produits azotés chlorés par substitution, tels que la dichloréthylamine de Würtz et la chloréthylacétamide de Norton et Tscherniack; aussi proposent-ils pour ce produit la constitution :



ce qui en fait l'*Az-chloropseudocarbostryle*.

Parachloroquinoléine. — Cette base se dissout beaucoup plus difficilement dans l'acide borique que la quinoléine. Si l'on traite sa solution très étendue comme ci-devant, il se précipite de belles aiguilles blanches, fusibles à 145°, de formule $C^9H^5Cl^1AzO$. Cette combinaison est dimorphe; l'acide acétique l'abandonne sous forme de lamelles brillantes fondant à 115°; abandonnée longtemps à l'air, elle perd son éclat spécial, et son point de fusion remonte à 145°.

On n'a pas pu faire subir à ce produit de transformation isomérique analogue à celle que nous venons de décrire. Les auteurs font

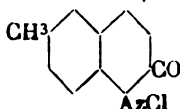
de ce produit l'éther hypochloreux du *parachlorocarbostyrile*; quand on le traite par la potasse chaude, l'acide carbonique re-précipite le *parachlorocarbostyrile*, fondant à 262-263°. Ce corps se laisse facilement sublimer.

On peut le transformer en son éther hypochloreux, et on retombe alors sur le produit que nous venons de décrire.

Quand on oxyde le *parachlorocarbostyrile* par le permanganate de potassium en solution alcaline, on le transforme en *isatine parachlorée*, fondant à 247-248°.

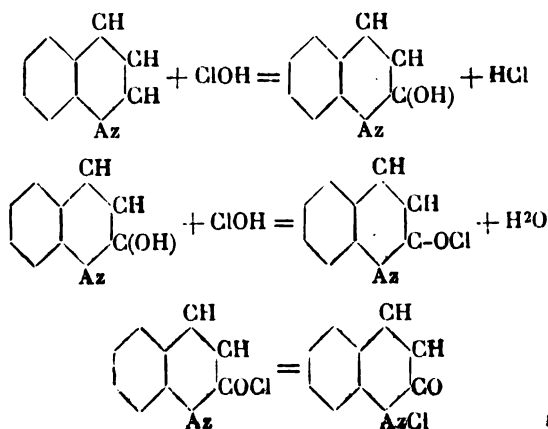
Anachloroquinoléine. — Quand on traite le borate de cette quinoléine par le chlorure de chaux, on obtient une combinaison fondant à 155°, qui est l'éther hypochloreux de l'*anachlorocarbostyrile*. On a préparé ce dernier, qui se présente en lamelles incolores brillantes fondant à 287°.

Paraméthylquinoléine. — Cette substance est transformée par l'acide hypochloreux en *paraméthylchloropseudocarbostyrile*, fondant à 200°:



L'alcool absolu transforme cette combinaison en un corps isomère fondant à 281°, qui est un dérivé chloré de substitution du paraméthylcarbostyrile. Ce dernier est obtenu aisément par l'action d'une lessive de soude sur le corps fondant à 200°. Il cristallise de sa solution alcoolique en prismes incolores fondant à 288°.

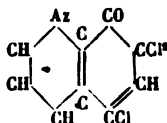
Les auteurs expliquent la formation des dérivés que nous venons de décrire par les équations suivantes :



L. WY

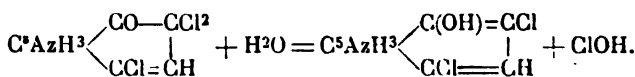
Action du chlore sur l'ortho-oxyquinoléine ; A. HEBERLAND (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2977). — L'auteur s'est proposé de comparer les produits obtenus dans l'action du chlore sur les oxyquinoléines à ceux qui ont été obtenus par l'action du même réactif sur les deux naphthols.

Quand on fait passer un courant de chlore à reflux dans l'ortho-oxyquinoléine dissoute dans l'acide acétique, le produit final est la trichlorokétoquinoléine



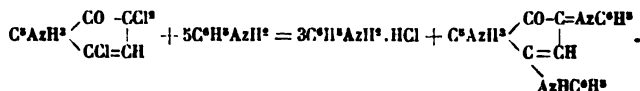
Il se forme en outre une monochloroxyquinoléine et une dichloroxyquinoléine. Si l'on emploie le chlore à l'état naissant en faisant réagir sur l'oxyquinoléine l'acide chlorhydrique et le bioxyde de manganèse en tube scellé, on obtient un dérivé pentachloré qui est extrêmement instable.

Trichlorokétoquinoléine. — Ce corps se décompose facilement par ébullition avec l'eau, les alcools et les acides étendus, il se dédouble en acide hypochloreux et dichloroxyquinoléine



Outre la dichloroxyquinoléine, les alcools méthylique et éthylique donnent naissance à la *méthoxy-* et à l'*éthoxydichloroxyquinoléine* qui se comportent comme des dérivés du carbostyrile. La formation de ces dérivés est expliquée par l'auteur au moyen de l'action oxydante de l'acide hypochloreux qui prend naissance dans la réaction.

L'aniline réagit sur la trichlorokétoquinoléine, le chlore est enlevé et il se forme l'anilidoquinoléinequinonanilide



Quant à la *pentachlorokétoquinoléine* qui se forme dans l'action du chlore à l'état naissant, elle est très instable et se dédouble avec formation d'une trichloroxyquinoléine $\text{C}^6\text{AzH}^3 \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH})=\text{CCl} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array}$

Monochloroxyquinoléine. — On fait passer un courant de chlore dans cinq grammes d'oxyquinoléine dissous dans trente

grammes d'acide acétique cristallisable. Ce composé se forme, mais en petite quantité. Il se précipite de la dichloroxyquinoléine sous forme de fines aiguilles : au bout de quelque temps cette base se transforme en un chlorhydrate qui est jaune et il se précipite en même temps le chlorhydrate de la monochloroxyquinoléine. Le précipité est essoré et lavé à l'alcool qui dissout le chlorhydrate de la dichloroxyquinoléine ; le résidu est repris par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis décomposé par la soude. La base mise en liberté est recristallisée dans l'alcool méthylique ; elle constitue la monochloroxyquinoléine et fond à 129-130°.

Le chlorhydrate est très stable ; il est en petites aiguilles jaunes, fond à 253° et se sublime en petits cristaux compacts. Le chloroplatinate est en petites aiguilles jaunes.

Dichloroxyquinoléine C^5AzH^3 $\begin{matrix} \diagup C(OH)=CCl \\ \diagdown CCl=CH \end{matrix}$. — On la retire des

résidus de l'opération précédente qu'on décompose par la soude ; on fait ensuite cristalliser la base dans l'alcool. Elle fond à 179-180°. Cette dichloroxyquinoléine est identique à celle que l'on obtient dans la décomposition de la trichlorokétoquinoléine.

Cette base se dissout dans les lessives alcalines comme les phénols. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles jaunes ; son chloroplatinate cristallise avec deux molécules d'eau, qu'il perd à 120°. Chauffée avec l'anhydride acétique, la dichloroxyquinoléine se transforme en un dérivé acétylé, fusible à 97-98°, qui prouve la présence d'un oxhydre. Sa constitution découle de celle de la trichlorokétoquinoléine.

Trichloroxyquinoléine C^5AzH^3 $\begin{matrix} \diagup C(OH)=CCl \\ \diagdown CCl=CCl \end{matrix}$. — On l'obtient en

faisant bouillir les eaux-mères chlorées de la préparation de la trichlorokétoquinoléine. Elles rougissent et par refroidissement elles cristallisent ; on peut aussi l'obtenir en traitant par le bisulfite de sodium la solution chlorhydrique de la pentachlorokétoquinoléine. Elle fond à 213-214°. Elle est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique froids, plus soluble à chaud. Elle est moins soluble dans les acides étendus que le dérivé dichloré. Son chlorhydrate cristallise en petites aiguilles jaunes ; le chloroplatinate cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd à 140-150°.

L'acétyltrichloroxyquinoléine se forme lentement, elle fond à 172-173°.

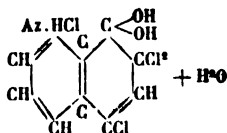
Mise en suspension dans le chloroforme, la trichloroxyquinoléine se dissout sous l'influence d'un courant de chlore : il se précipite

de nouveau une masse pulvérulente, qui fond à 175° en se décomposant et qui, par ébullition avec l'alcool, régénère la trichloroxyquinoléine. L'auteur suppose avoir eu entre les mains la *tétrachlorokétoquinoléine*.

Trichlorokétoquinoléine. — C'est le produit final de l'action du chlore sur l'oxyquinoléine. Après sa saturation complète, il se forme dans l'acide acétique une bouillie de cristaux blancs qu'on essore et qui après une cristallisation fondent à 93-95°. Elle se décompose facilement en donnant de la dichloroxyquinoléine.

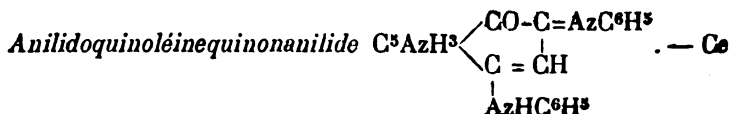
Le produit brut que contient la trichlorokétoquinoléine se comporte comme un chlorhydrate, on le purifie en le dissolvant dans l'alcool froid et évaporant à la température ordinaire.

On obtient un corps fondant à 100-102° qui a pour composition C^8AzH^3 $\begin{cases} CO = CCl^2 \\ CCl = CH \end{cases} + 2H^2O$ auquel l'auteur donne le nom de chlorhydrate d'hydrate de trichlorokétoquinoléine; il lui assigne pour constitution :



Éthoxydichloroxyquinoléine $C^8AzH^3(OC^2H^5)$ $\begin{cases} C(OH)-CCl \\ CCl = CH \end{cases}$. — On fait bouillir pendant une à deux heures une solution alcoolique de trichlorokétoquinoléine récemment préparée; par refroidissement il se dépose une masse cristalline, consistant principalement en dichloroxyquinoléine et en trichloroxyquinoléine. Il se trouve en plus une substance fondant plus bas, qu'on purifie par plusieurs cristallisations et qui se présente sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 150-151°.

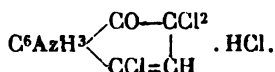
C'est un dérivé du carbostyrile. Quand on le chauffe en tube scellé à 110-120° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme du chlorure d'éthyle et l'eau précipite une *dichlorodioxynololéine* $C^8AzH^3(OH)$ $\begin{cases} C(OH)=CCl \\ CCl = CH \end{cases}$ qui est en petites aiguilles fusibles à 278°.



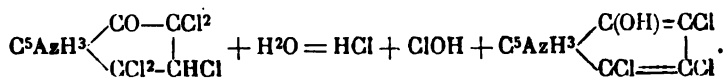
corps se forme par l'action de l'aniline sur la trichlorokétoquinoléine, aussi bien brute que purifiée.

On opère en mélangeant les solutions alcooliques des deux corps. Cette anilide, qui ne contient pas de chlore, fond à 222° et présente les propriétés d'une base faible dont les sels sont dissociés par l'eau. Elle se dissout dans l'eau acidifiée avec une couleur d'un violet foncé; elle est insoluble dans l'eau pure, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Pentachlorokétoquinoléine. — On chauffe en tube scellé à 140-160° un mélange d'acide chlorhydrique, de bioxyde de manganèse et de chlorhydrate d'hydrate de trichlorokétoquinoléine. Le chlorure de platine précipite du produit de la réaction un chloroplatinate de composition $\left(\text{C}^6\text{AzH}^3 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{CCl}^2 \\ | \\ \text{CCl}^2 - \text{CHCl} \end{array} \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$. Si l'on veut faire cristalliser le chlorhydrate de cette base, il se décompose en chlorhydrate de *tétrachlorokétoquinoléine*

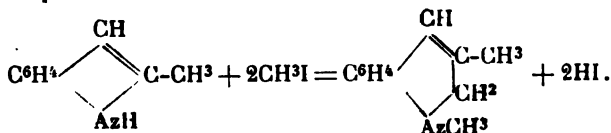


L'ébullition de ce corps aussi bien que du précédent avec l'eau les dédouble en acide hypochloreux et trichloroxyquinoléine



L. BV.

Transformation des indols en hydroquinoléines ;
E. FISCHER et **A. STECHE** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 343, p. 348). — L'action des iodures alcooliques à chaud et sous pression transforme les indols en dérivés de la dihydroquinoléine. Cette réaction est absolument générale. Appliquée au méthylkétol, elle se traduit par le schéma suivant :



Elle a déjà été antérieurement indiquée par l'auteur pour le méthylkétol (*Bull.*, t. 48, p. 310, et t. 49, p. 371). Cette réaction a beaucoup de rapport avec la transformation des dérivés pyrroliques en dérivés pyridiques, réalisée par Ciamician et Silber. Elle en

diffère cependant en ce que, pour le pyrrol, le nouvel atome de carbone se place dans la position méta, tandis que dans le cas de l'indol, il se place dans la position ortho, ce que nous montre l'équation précédente. De plus, le pyrrol ne donne que des dérivés pyridiques, tandis que l'indol donne des dérivés dihydroquinoléiques (1).

Diméthylidihydroquinoléine. — On dissout le méthylkétol dans son poids d'alcool méthylique, on l'additionne de deux fois et demie la quantité équivalente d'iodure de méthyle et l'on chauffe le mélange pendant quinze à vingt heures en tube scellé ou en autoclave à la température de 100°. Après refroidissement, il se dépose une quantité importante de cristaux légèrement colorés; à l'ouverture des tubes, il se dégage une certaine quantité d'oxyde de méthyle. Les cristaux sont séparés de leur eau-mère et lavés à l'alcool absolu; c'est l'iodhydrate de la diméthylidihydroquinoléine. On les dissout dans l'eau chaude, on sature la solution par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau. On obtient en base un rendement de 80 0/0 du méthylkétol employé.

Le chlorhydrate de cette base, qui a déjà été décrite, est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'où l'éther le précipite sous forme de gouttelettes huileuses incristallisables. Le sulfate cristallise en paillettes hexagonales, l'iodhydrate en prismes incolores, qui fondent à 253° en se décomposant. Le picrate est en aiguilles jaunes d'or fondant à 148°.

Le chloromercurate prend naissance sous forme d'un précipité blanc floconneux. Le chlorure ferrique donne avec le chlorhydrate un sel double en cristaux d'un jaune d'or, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'iodométhylate est en fines lamelles fusibles à 246°; enfin la diméthylidihydroquinoléine donne avec le nitrite de sodium un corps cristallin.

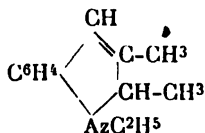
La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique la transforme, comme on pouvait s'y attendre, en *diméthyltétrahydroquinoléine*, qui, sous la pression de 749 millimètres, bout à 239°.

(1) Postérieurement au travail de M. Fischer, MM. Ciamician et Anderlini ont essayé l'action de l'iodure de méthyle sur les dérivés du pyrrol et ils ont obtenu un résultat analogue à celui de M. Fischer. Ils ont transformé le pyrrol en une base dihydropyridique, dans laquelle l'atome de carbone nouveau a pris la position ortho par rapport à l'atome d'azote (*Bull.*, t. 15, p. 398). Ce mode de synthèse de bases hydropyridiques est tout différent de celui qui permet la préparation de bases pyridiques par l'éthylate de sodium et le chloroforme par exemple.

Son *chlorhydrate* cristallise en fines aiguilles et son *sulfate* en lamelles incolores. Le *picrate* fond à 161-162°. Le *chloroplatinate* de cette base est peu soluble dans l'eau; il se précipite sous forme de flocons jaunes qui, au bout de quelque temps, se transforment en cristaux d'un rouge vif, que l'ébullition avec l'eau décompose lentement. Le chlorure ferrique donne avec cette base une réaction semblable à celle donnée par la précédente. L'iodométhylate de cette base fond à 250-251°.

Monométhyldihydroquinoléine. — Cette base prend naissance en même temps que la base diméthylée dans la réaction que nous avons décrite. C'est une base secondaire, qui reste à l'état d'iodhydrate dans les eaux-mères méthylalcooliques. On la sépare en la transformant en nitrosamine, qu'on réduit ensuite par l'étain et l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi la nouvelle base à l'état de pureté.

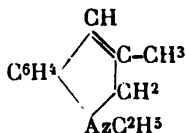
Éthyldiméthyldihydroquinoléine. — L'iodure d'éthyle agit sur le méthylkétol dans les mêmes conditions et de la même manière que l'iodure de méthyle. La nouvelle base bout à 255-257°, sous une pression de 750 millimètres. Sa constitution est :



Son iodométhylate fond à 89°.

Az-éthylméthylkétol. — Ce corps prend naissance en même temps que le précédent. C'est une huile jaune, brunissant à l'air et distillant à 287-288°, sous une pression de 750 millimètres. Il donne un *picrate* rouge foncé, fondant à 145-146°.

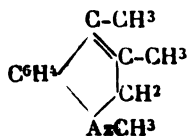
Éthylméthyldihydroquinoléine



On l'obtient en traitant l'éthylméthylkétol par l'iodure de méthyle. Cette base est une huile incolore, bouillant à 254-255° sous une pression de 750 millimètres.

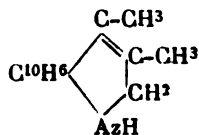
Son *chloroplatinate* est peu soluble dans l'eau et décomposé à l'ébullition; le chlorure ferrique donne avec le chlorhydrate un précipité orangé cristallin.

Triméthylidihydroquinoléine. — Cette base prend naissance en partant de l' α - β -diméthylindol. Sa constitution est donc :



Elle bout à 244° sous une pression de 745 millimètres.

Diméthylidihydro- β -naphthoquinoléine



Cette base se forme en traitant par l'iodure de méthyle l' α - β -diméthyl- β -naphthindol. Elle fond à 115°.

L. BV.

Sur quelques dérivés du β -naphthindol; A. STECHE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 367). — L'acide lévulique et la β -naphthylhydrazine s'unissent facilement en donnant un dérivé hydrazinique peu stable, qui, chauffé vers 170°, perd une molécule d'eau.

Il se fait ainsi l'anhydride $\text{C}^{10}\text{H}_7\text{Az} \text{---} \text{Az}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad ||$
 $\quad \quad \quad \text{CO-CH}_2\text{CH}_2\text{-C-CH}_3$. Celui-ci cris-

tallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 119°. L'éther de l'acide correspondant, obtenu en partant de l'éther lévulique, est beaucoup plus stable et fond à 129°. Chauffé avec du chlorure de zinc, il donne l'éther *Pr.-3.2-méthyl- β -naphthindolacétique*, qui, purifié par cristallisation dans l'acétone, en garde une demi-molécule qu'il perd à 110°. L'acide correspondant est très peu soluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme; son sel d'argent est réduit à la température de l'ébullition. Chauffé à 210°, il perd de l'acide carbonique et fournit le *Pr.-2.3-diméthyl- β -naphthindol* que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il fond à 126° et ne colore pas le bois de pin. En solution acétique, le nitrite de sodium le transforme en une nitrosamine cristallisée. Par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique, il fixe deux atomes d'hydrogène en donnant une base jaune clair, dont le chloroplatinate est décomposé par l'eau bouillante.

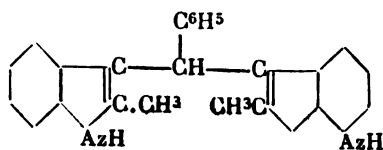
O. S. P.

Sur le méthylkétol; Em. FISCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 372). — L'auteur a étudié l'action des aldéhydes, des

anhydrides et des chlorures acides sur les indols et principalement sur le méthylkétol.

Les aldéhydes aromatiques s'y combinent à la température de 100°; avec les aldéhydes grasses il convient d'ajouter du chlorure de zinc.

L'aldéhyde benzoïque donne ainsi naissance au *benzylidène-méthylkétol*



Ce corps se ramollit vers 240° et fond à 246° en se colorant en rouge. Il est insoluble dans l'eau et son seul dissolvant paraît être l'acétone; mais si on le précipite par l'eau de cette solution, il se présente sous forme d'une poudre amorphe facilement soluble dans l'alcool et l'éther, et qui au bout de quelque temps se transforme en la modification insoluble. Le chlorure ferrique le colore à chaud en rouge fuchsine.

L'aldéhyde métanitrobenzoïque donne naissance à un dérivé analogue $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}.\text{(C}^6\text{H}^3\text{Az)}^2$, fusible à 163° et qui présente les mêmes particularités. Réduit par le zinc et l'ammoniaque, il fournit le dérivé amidé correspondant.

Avec la paraldéhyde, on obtient de même l'éthylidèneméthylkétol, fusible à 191° et distillable sans décomposition. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et cette solution colore en rouge foncé un copeau de pin.

Le Pr.-Az-méthylindol se comporte de même avec l'aldéhyde benzoïque et donne, en quantité théorique, un benzylidèneméthylindol, fusible à 197°.

Les acétones paraissent réagir de même, mais d'une façon beaucoup plus incomplète.

Les anhydrides et chlorures d'acides donnent aussi avec le méthylkétol des produits de substitution. Jackson a déjà obtenu (*Bull.*, t. 37, p. 71) un dérivé acétylé dans lequel il suppose le groupe acétyle lié à l'azote, par suite de sa facile saponification au moyen de l'acide chlorhydrique. Mais comme on obtient un dérivé analogue avec le Pr.-Az-méthylindol, et que le Pr.-3-amidométhylkétol perd aussi facilement son groupe amidogène, il y a plutôt lieu de supposer le groupe acétyle dans la position Pr.-3. Il donne avec la phénylhydrazine un dérivé fusible à 134-138°.

L'anhydride phthalique et le méthylkétol réagissent de même en

présence du chlorure de zinc. Il se forme ainsi un corps acide qui semble avoir pour formule $C^9H^8AzCOC^6H^4CO^2H$ et qui, par la distillation, se dissocie en anhydride phtalique et méthylkétol.

Avec le Pr.-Az-méthylindol, la réaction se passe entre 2 molécules d'indol pour 1 de l'anhydride et on obtient le phtalylméthylindol $C^6H^4 \begin{cases} CO-C^9H^8Az \\ CO-C^9H^8Az \end{cases}$, fusible à 300° , qui ne se dissout guère que dans l'acétone.

O. S. P.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Importance des gisements de nitrate de soude de Tarapaca; L. DARAPSKY (*J. of the Society of Chemical Industry*, t. 7, p. 844). — Les renseignements que l'auteur donne sur ces gisements de nitrate de soude du Chili sont extraits d'un rapport déposé par L. Aldunate, au Sénat chilien, le 27 juillet 1888.

67 établissements exploitent ces gisements qui couvrent une étendue de 7823 estacas, soit environ 21589837 hectares. D'après l'estimation très modeste faite en 1876, chaque estacas peut fournir 4500000 kilogrammes de nitrate, soit, pour les 7823 estacas, 35203500 tonnes; en déduisant 20 0/0 pour les pertes faites dans l'extraction, il resterait encore 28162800 tonnes. La quantité de produit exporté, déduite des droits perçus, de 1830 à janvier 1888, a été de 6987224 tonnes, dont 1127089 tonnes pour l'année 1886-1887.

L'État possède en outre 10000 estacas qui ne sont pas exploitées et qui, d'après l'estimation précédente, peuvent produire au moins 45000000 de tonnes, ce qui représente une somme de 930000000 francs.

Il faut ajouter à cela 60 établissements particuliers, qui exploitent des gisements sur une étendue de 7800 ostacas; ils peuvent produire annuellement environ 1350000 tonnes de nitrate de soude. Leur production de 1881 à 1886 a oscillé entre 315000 et 540000 tonnes par an; pour 1887, elle a été de 686069 tonnes, et on estime celle de 1888 à 810000 tonnes.

On a tout lieu de croire que l'industrie du salpêtre ne peut que se développer; on a exporté en effet, en Europe, durant les trois premiers mois de 1888, environ 247500 tonnes de nitrate de soude, dont les 9/10 ont été employés par l'agriculture. A. et P. B.

Procédé électrolytique de Mœbius pour le raffinage de l'argent (*Journal of the society of chemical Industry*, t. 7, p. 571). — Le procédé de B. Mœbius a pour but de séparer l'or de l'argent par voie électrolytique. Ce procédé a été essayé dans plusieurs usines américaines et a donné d'excellents résultats; il paraît présenter de grands avantages sur les procédés employés jusqu'à présent.

Les lingots obtenus renfermaient de 999 à 999,5 d'argent fin.

Le prix de revient du raffinage de l'argent par ce procédé revient à 0 fr. 037 par once, tandis que par les autres méthodes il est au minimum de 0 fr. 05.

Le procédé de Mœbius repose sur le principe suivant : l'argent à raffiner étant placé dans un bain d'acide nitrique faible soumis à l'action d'un courant électrique, fourni par une dynamo, entre en solution à l'état de nitrate et se dépose ensuite à l'état métallique sur une plaque d'argent qui forme l'autre électrode.

Dans la pratique, les lingots d'argent brut sont d'abord coulés en plaques de 0^m,0125 d'épaisseur et d'environ 0^m,350 de surface. Ces plaques sont introduites dans des sacs de mousseline qui sont suspendus dans le bain acide par des fils de cuivre. Dans ces sacs on retrouve l'or, le platine, le plomb (à l'état de peroxyde) et les autres métaux lorsque tout l'argent a été dissous. En face de ces sacs se trouvent les plaques d'argent sur lesquelles vient se déposer l'argent raffiné. Le courant est de 150 ampères et un volt pour chaque bain. M. H.-G. Torrey, concessionnaire du brevet pour New-York, emploie pour cela une dynamo Eddy du type Malher. Les bains sont disposés en séries ou autrement.

Dans chaque bain se trouve une auge pour recueillir l'argent qu'on enlève des électrodes au moyen des brosses mécaniques qui se meuvent constamment contre les plaques, empêchant ainsi l'argent de s'accumuler. Le bain contient à peine 1 0/0 d'acide nitrique et n'a guère d'action sur les sacs de mousseline. La dissolution de l'argent se fait très rapidement; un peu de cuivre peut aussi passer dans la liqueur, mais il reste dissous.

Ce procédé est particulièrement recommandable pour le raffinage de l'argent doré qui contient environ 800 d'argent et 100 d'or.

A. et P. B.

Fabrication de la magnésie en Californie; F. GUTZKOW (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 270, p. 30).

— On a installé, il y a quelques années, en Amérique, près des marais salants de l'Union Pacific Salt company, à environ 32 kilo-

mètres au sud-est de San-Francisco, une usine pour l'extraction de la magnésie des eaux de la mer. Cette magnésie est surtout employée comme matière absorbante de la nitroglycérine dans la fabrication de la dynamite.

Les eaux-mères, qui restent après le dépôt du sel marin, sont troubles et boueuses; elles marquent 29° B et contiennent environ 100 grammes de magnésie par litre qu'on extrait de la façon suivante :

Ces eaux sont additionnées de lait de chaux; on sépare la magnésie qui s'est précipitée, on la délaye dans un peu d'eau et on sature le liquide d'acide carbonique afin de dissoudre la magnésie à l'état de bicarbonate. On laisse déposer afin de séparer les matières insolubles et le liquide clair décanté est rapidement chauffé à 70°, puis graduellement jusqu'à l'ébullition. La magnésie que l'on précipite ainsi est bien blanche; elle est recueillie sur des filtres et séchée sur des plaques chauffées à la vapeur.

Quand on veut obtenir de la magnésie chimiquement pure pour la pharmacie, on clarifie d'abord les eaux au moyen de l'alun. La quantité de réactif à employer varie suivant l'époque et la quantité de matières organiques que renferme l'eau.

Le mémoire contient la description et les dimensions des appareils employés; on y trouve en outre tous les détails de l'opération.

Le prix de revient pour une fabrication journalière de 280 kilogrammes est de 0 fr. 45 le kilogramme; le prix de vente est de 1 franc environ. La fabrication est donc rémunératrice, mais cependant elle n'a pas pris une grande extension faute de débouchés.

A. et P. B.

Fabrication du sulfure de carbone; I. SINGER
(*Journal of the society of chemical Industry*, t. 8, p. 93). — L'auteur rappelle qu'on obtient le sulfure de carbone en faisant agir le soufre sur le charbon à haute température à l'abri de l'air. Ce composé se produit donc très facilement; seulement, dans la pratique, on rencontre de grandes difficultés qui sont dues surtout à ce qu'il forme avec l'air un mélange détonant et spontanément inflammable à la température de l'opération.

Or, les appareils employés jusqu'à présent étaient ouverts à chaque instant pour l'introduction du soufre, du charbon, et pour enlever les cendres qui s'accumulent dans les cornues; c'était là une cause de fréquentes explosions. En outre, une portion du soufre distille avec le sulfure de carbone formé et peut obstruer

les tuyaux de dégagement et de condensation, ce qui exige un nettoyage qui n'est pas sans présenter des dangers.

L'auteur résume les conditions que doit remplir un appareil bien compris : joints parfaitement hermétiques ; facile introduction du soufre sans amener d'air dans l'appareil ; accès facile dans toutes les parties de l'appareil pour enlever le soufre condensé ; disposition telle que le charbon puisse être introduit très rapidement et que durant le nettoyage des cornues les condenseurs puissent être isolés du reste de l'appareil.

Il décrit ensuite les appareils employés en France par Peroncel (*Richardson and Watts' Technology*) et Deiss, description qu'on trouvera dans les ouvrages spéciaux (A. Payen, *Chimie industrielle*) ; puis il donne, avec les détails nécessaires, celui dans lequel ont été introduits tous les perfectionnements désirables. Une planche jointe au mémoire, donnant la coupe de l'appareil, rend cette description très claire.

Il se compose d'une cornue en fonte, ou mieux en terre réfractaire vernissée à l'intérieur, de 1^m,65 de haut et à section elliptique dont les diamètres sont de 0^m,50 et de 0^m,30. Elle est placée verticalement dans un four et repose sur un socle en briques réfractaires. Cette cornue porte sur son couvercle deux tubulures : l'une fermée par un obturateur en terre réfractaire, et qui sert à l'introduction du charbon ; l'autre en communication avec une cheminée, et fermée pendant la marche par un registre qu'on ouvre au moment de la charge du charbon. Sur la première est fixé un tube de dégagement oblique, en pente vers la cornue, et le soufre condensé dans ce tuyau retombe dans un petit tube disposé spécialement qui le conduit dans le fond de la cornue.

La cornue porte à sa partie inférieure une tubulure latérale légèrement inclinée vers la cornue, par laquelle se fait l'introduction du soufre ; c'est aussi par là qu'on enlève les cendres qui s'accumulent dans l'appareil.

Le soufre est introduit dans la cornue à l'état liquide ; il est porté à sa température de fusion dans une chaudière en fonte et s'écoule directement par un tube qui part du fond de la chaudière et débouche dans la tubulure précédente ; une soupape conique règle l'écoulement du soufre.

Immédiatement après la cornue, et en communication avec elle, se trouve un premier condenseur où se dépose la majeure partie du soufre entraîné ; de là, les vapeurs passent dans un réfrigérant de Liebig, de 90 mètres de long, et le liquide condensé est recueilli dans un réservoir sous une couche d'eau. Un tube de trop-plein. en

siphon, le déverse dans un monte-jus d'où il est envoyé par pression d'air dans les appareils à épuration. On évite ainsi l'emploi de pompes, difficiles à amorcer, et qui se détériorent rapidement.

Les bacs dans lesquels on reçoit le sulfure de carbone brut sont fermés par des couvercles à joints hydrauliques et doivent être garnis à l'intérieur de lames de plomb; le fer et surtout le cuivre sont, en effet, rapidement corrodés par le sulfure de carbone brut; la fonte, cependant, peut être protégée par un enduit, appliqué à chaud, de silicate de soude.

Les gaz non condensables qui prennent naissance dans l'opération, formés principalement d'hydrogène sulfuré, sont conduits du réservoir où est recueilli le sulfure, d'abord dans une caisse contenant des plaques horizontales disposées en chicane sur lesquelles on laisse couler de l'huile; dans ces conditions les dernières traces de sulfure de carbone sont absorbées. L'huile, reprise à la partie inférieure par un tube de trop-plein, est chauffée dans un appareil spécial, de façon à séparer le sulfure de carbone qu'elle tient en dissolution; elle rentre ensuite dans le travail.

De là, le gaz passe dans une colonne renfermant, disposé sur des claies, de la chaux ou du peroxyde de fer qui absorbe l'hydrogène sulfuré. On remplit l'appareil avec du charbon de bois, porté au rouge dans une petite cornue spéciale, disposée dans le même four et chauffée par les chaleurs perdues.

La mise en marche se fait comme dans les anciens appareils.

La température la plus convenable pour la réaction est le rouge cerise; au delà ou en deçà de cette température, les rendements diminuent.

Toutes les cinq minutes on laisse couler une livre et demie à une livre trois quarts de soufre dans l'appareil. Après sept heures de marche on charge du charbon dans la cornue. Tous les huit jours on arrête le travail pendant huit heures et on enlève tout le résidu fixe qui s'est accumulé dans la cornue.

Une cornue peut fournir 200 à 250 kilogrammes de sulfure de carbone brut par jour. Généralement on accouple dans chaque four quatre cornues.

Le sulfure de carbone brut renferme en dissolution du soufre et des produits sulfurés, qui lui donnent une couleur jaune et une odeur désagréable. On le purifie par une distillation qui le débarrasse du soufre. Pour terminer l'épuration, l'auteur recommande le procédé suivant :

Le sulfure de carbone est placé dans une chaudière et on fait arriver par un serpentín en plomb percé de trous, placé dans le fond,

de l'eau de chaux qui traverse la masse de sulfure de carbone, se rassemble à la surface et s'écoule par un trop-plein. On arrête l'opération quand l'eau de chaux passe limpide.

Le sulfure de carbone est alors additionné de 1 0/0 d'huile commune, puis on le distille sous une couche d'eau renfermant, en dissolution, une petite quantité d'acétate de plomb.

Le produit ainsi obtenu est très pur.

L'auteur rappelle, pour terminer, les usages bien connus du sulfure de carbone.

A. et P. B.

Applications industrielles de l'oxygène ; L. T. THORNE (*Journal of the Society of chemical industry*, t. 8, p. 82). — Le problème depuis si longtemps à l'étude de la fabrication industrielle de l'oxygène a été résolu par la compagnie Brin frères, qui le produit actuellement d'une façon courante et à bas prix. Une usine fonctionne à Paris depuis plusieurs années. Il est bon à ce propos d'appeler l'attention sur certaines applications dont ce corps est susceptible et de signaler les tentatives qui ont été faites dans le but de répandre son usage dans l'industrie.

Le procédé de préparation adopté est celui dont on doit le principe à Boussingault, et qui consiste à extraire l'oxygène de l'air par l'intermédiaire de la baryte (D. R. P. n° 15298. *Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1882, p. 457). La théorie du procédé est bien connue, mais plusieurs inconvénients rendaient son application difficile ; c'était principalement la diminution progressive du pouvoir absorbant de la baryte pour l'oxygène.

Ces difficultés ont cessé d'exister depuis qu'on est parvenu à fabriquer de la baryte sous un état physique convenable (*Engl. Pat.*, 1885, n° 151) et depuis qu'on a eu l'idée de débarrasser complètement l'air, qu'on fait passer sur la baryte, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qu'il renferme.

Dans son article, l'auteur ne décrit pas en détail la fabrication de l'oxygène ; il se borne, à ce sujet, à quelques indications générales et insiste particulièrement sur les applications auxquelles ce gaz paraît se prêter.

Il fait d'abord ressortir les difficultés qu'il a fallu surmonter pour arriver à un système de chauffage pratique et à l'installation d'appareils économiques. Les fours employés actuellement sont de formes variables et les cornues sont disposées, suivant le cas, horizontalement ou verticalement. Les limites de température entre lesquelles il faut se maintenir sont assez rapprochées. C'est d'une

part celle qui convient le mieux pour l'absorption de l'oxygène par la baryte et d'autre part celle à laquelle s'opère la décomposition du bioxyde de baryum.

L'air purifié est refoulé dans les cornues sous une pression de 15 à 20 livres par pouce carré et l'oxygène formé est aspiré d'autre part par des pompes. Ces changements de pression dans l'appareil suffisent pour déterminer un changement dans l'état d'oxydation de la baryte. L'air qui arrive sous pression refroidit en effet la baryte et facilite son oxydation ; l'aspiration au contraire favorise la décomposition du bioxyde de baryum.

Un dernier perfectionnement est celui qui consiste à entretenir dans ces fours et par conséquent dans les cornues une température constante. Évidemment on obtient théoriquement un rendement en oxygène plus considérable en faisant varier la température de façon à se rapprocher successivement de celle à laquelle se fait l'absorption de l'oxygène par la baryte et de celle à laquelle se fait la décomposition du bioxyde de baryum. Mais, en maintenant une température constante, bien que le rendement soit moins élevé (dans ce cas, on obtient 6^{lit}, 8 d'oxygène par kilogramme de baryte employé au lieu de 45^{lit}, 6, lorsque la température oscille dans des limites convenables), le nombre des opérations étant beaucoup plus grand et la manœuvre beaucoup simplifiée, il arrive que ce système de fours est de beaucoup plus avantageux dans la pratique que l'ancien. D'après l'auteur, on peut produire l'oxygène à Londres au prix de 9 fr. 35 les 30 mètres cubes (1,000 pieds cubes), et dans les régions où on peut avoir le charbon à meilleur compte le prix de revient ne dépasserait pas 6 fr. 25. Il pourrait même encore être réduit dans les usines où on pourrait utiliser, pour le chauffage, des chaleurs perdues, par exemple dans les usines à gaz, etc.

Emploi de l'oxygène pour le blanchiment. — On admet généralement que dans le blanchiment par les chlorures décolorants c'est l'oxygène naissant qui est l'agent actif. Cependant les tentatives faites pour remplacer le chlore par l'oxygène n'ont donné jusqu'à présent aucun résultat. Dans le blanchiment sur le pré l'action de l'oxygène de l'air s'effectue sous l'influence des rayons solaires. Pour opérer le blanchiment, il est nécessaire que l'oxygène soit à l'état naissant ou sous sa forme active, l'ozone. L'expérience montre, en effet, que l'oxygène seul agissant à haute ou à basse température, à la pression normale, ou à haute pression, ne détruit pas les matières colorantes.

L'oxygène mélangé à du chlore possède un pouvoir décolorant

beaucoup plus considérable. De nombreuses expériences ont été faites à ce sujet et principalement sur des pâtes à papier de natures différentes. Les résultats obtenus furent toujours dans le même sens. Si on fait passer, par exemple, un courant d'oxygène dans de la pâte à papier délayée dans une solution de chlorure de chaux, on constate que le blanchiment de la pâte est beaucoup plus rapide que si on opère sans oxygène.

Avec l'air, l'effet est nul, c'est celui qu'on observe avec le chlorure de chaux seul. Avec le gaz azote, le blanchiment paraît retardé. L'oxygène produit donc un résultat favorable. Son action est parfaitement mise en évidence par l'expérience suivante :

Si on opère dans une chaudière close, munie d'un indicateur de pression, on observe qu'en faisant arriver lentement de l'oxygène dans la pâte en suspension dans une solution de chlorure décolorant la pression n'augmente pas dans l'appareil. Si on fait passer de l'azote, la pression augmente immédiatement et, si on ouvre alors un tube de dégagement, le gaz qu'on recueille renferme du chlore. L'air agit de même, mais on retrouve peu d'oxygène dans le gaz qu'on recueille de l'appareil.

Ceci montre que l'oxygène s'absorbe dans ces conditions, mais l'absorption de ce gaz est lente. Il en résulte qu'il ne faut pas le faire arriver trop rapidement sous peine de voir son action devenir nuisible, l'excès d'oxygène facilitant l'entraînement du chlore. Ces expériences ont montré en outre que l'oxygène active le blanchiment et permet de diminuer considérablement la quantité de chlorure décolorant nécessaire pour produire l'action. On peut ainsi diminuer de 40 à 50 0/0 la quantité de chlorure de chaux. Mais il est important de bien diviser l'oxygène et de le mettre en contact aussi intime que possible avec la matière à blanchir.

Tels furent les résultats obtenus au laboratoire. Ces essais furent repris sur une grande échelle dans une fabrique de pâte à papier. On traita ainsi à différentes reprises 50 tonnes de pâte à papier de différentes sortes, pâte de paille, etc. La matière était placée dans des cuves ouvertes de 0^m,50 de profondeur, au fond desquelles l'oxygène arrivait par un serpentín percé de trous. Dans ces conditions désavantageuses, on fit une économie d'environ 30 0/0 de chlorure de chaux en dépensant 680 litres d'oxygène par tonne de pâte. Avec des appareils mieux installés, l'économie serait évidemment plus grande et atteindrait probablement celle obtenue dans les essais de laboratoire.

En faisant agir sur la pâte à papier des mélanges de gaz chlore et d'oxygène, on est arrivé aux mêmes résultats : un blanchiment

beaucoup plus rapide et une économie de 50 0/0 environ dans la quantité de chlore nécessaire. Ce procédé peut être appliqué au blanchiment de toutes les pâtes à papier ; en outre, l'auteur prétend que les pâtes ainsi blanchies sont moins altérées et donnent un papier plus résistant ; l'économie réalisée serait assez importante ; il l'évalue de 4 à 5 francs par tonne de pâte.

L'auteur cherche à expliquer l'action de ce mélange de chlore et d'oxygène sur les matières colorantes de la pâte et les phénomènes chimiques qui se passent dans ces conditions. Mais les expériences faites dans ce but ne sont pas suffisamment démonstratives et ses explications ne reposent encore que sur des hypothèses.

Emploi de l'oxygène pour l'épuration du gaz d'éclairage. — M. Valon le premier a proposé d'employer l'oxygène pour l'épuration du gaz d'éclairage (*Transactions of the Gas Institute*, 1888, p. 71-98). On sait que le mélange de Laming employé pour l'épuration du gaz peut être régénéré successivement 10 à 12 fois, lorsqu'il est devenu inactif, par une simple exposition à l'air. On peut supprimer cette opération en faisant passer avec le gaz une petite quantité d'air qui régénère l'oxyde ferrique. Seulement cette pratique diminue le pouvoir éclairant, l'azote de l'air restant mélangé au gaz. M. Valon a eu l'idée de remplacer l'air par l'oxygène pur. Dans ce cas, non seulement le pouvoir éclairant du gaz ne serait pas diminué, mais, affirme-t-il, serait augmenté. En outre la revivification de l'oxyde ferrique se ferait plus régulièrement.

Bien plus, on pourrait, de cette façon, supprimer complètement l'oxyde de fer et introduire dans les épurateurs seulement de la chaux. La proportion la plus convenable d'oxygène à ajouter au gaz serait de 0,1 0/0 pour chaque grain (soit 6,5 centigrammes) de soufre par 100 pieds cubes. Dans ces conditions, le soufre reste dans les épurateurs, en partie combiné à la chaux, le reste à l'état de liberté.

En sortant des épurateurs, le gaz renferme, au maximum, 6 à 8 grains de soufre par 100 pieds cubes, quantité qui est bien au-dessous de la proportion fixée par les cahiers des charges.

Ces faits sont jusqu'à présent restés sans explication.

Emploi de l'oxygène pour l'épuration des alcools. — On prévoit encore d'autres applications intéressantes de l'oxygène, telle est celle qui a pour but l'épuration des alcools. De l'alcool mis en contact pendant 10 jours avec de l'oxygène s'améliore autant qu'en 3 à 5 ans. Les échantillons ainsi traités par l'oxygène furent soumis à l'analyse et on a constaté une grande diminution

dans la quantité de fusel-oil qu'ils contenaient. Il semble donc que l'oxygène brûle les produits secondaires qui se trouvent en petite quantité dans les alcools bruts et les transforme en produits inoffensifs. Ce procédé a déjà été essayé en France.

Sur les vins, l'action de l'oxygène est moins avantageuse et ne paraît pas pouvoir leur être appliquée; dans ces conditions, ils deviennent généralement acides.

Emploi de l'oxygène pour l'obtention de hautes températures.

— Il suffit de rappeler cet usage bien connu de l'oxygène et souvent utilisé dans les laboratoires. L'industrie fournit, du reste, pour cela, l'oxygène sous une forme commode, comprimé sous une forte pression dans des cylindres en fer.

En outre, il est certain que l'oxygène, même au prix de revient actuel, trouvera des applications dans la métallurgie et d'autres industries où on l'essaye actuellement. Suit une longue et intéressante discussion sur cette communication. A. et P. B.

Dosage du chlore et de l'acide chlorhydrique dans un mélange des deux gaz; William YOUNGER (*Journal of the Society of chemical Industry*, t. 8, p. 88).

— On rencontre certaines difficultés lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités d'acide chlorhydrique mélangées à du gaz chlore. C'est le cas des gaz qui se dégagent des stills et surtout de ceux qui sortent des appareils Deacon qu'on emploie aujourd'hui pour la fabrication du chlore.

On a proposé de faire passer le mélange gazeux dans une solution de soude caustique. On admet que dans ces conditions tout le chlore libre est converti en hypochlorite; cependant, lorsque le gaz renferme peu d'acide chlorhydrique, les résultats ne sont pas exacts.

Une autre méthode consiste à dissoudre les gaz dans l'eau et à éliminer le chlore libre par agitation avec du mercure; cette méthode est encore défectueuse, car les impuretés du mercure viennent toujours altérer les résultats.

L'auteur emploie comme liquide absorbant une solution aqueuse d'acide arsénieux.

L'appareil dont il se sert se compose d'une caisse métallique graduée formant aspirateur. Le gaz est ainsi aspiré dans un tube de 50 centimètres de hauteur sur 0^m,022 de diamètre renfermant 100 centimètres cubes de la solution arsénieuse type (100^{cc} correspondent à 1^{er} de chlore) teintée en bleu par une goutte de sulfate d'indigo. Le liquide occupe dans le tube une hauteur de 25 centi-

mètres environ. A l'extrémité du tube qui amène le gaz au fond de ce vase est attaché un morceau de toile fine de façon à diviser les bulles de gaz. Les gaz sont ainsi suffisamment en contact avec le liquide et sont complètement absorbés.

A la suite de ce vase et en communication avec lui par un tube est placé un flacon contenant une solution aqueuse étendue d'iodure de potassium. Ce vase sert de témoin et se trouve en communication directe avec l'aspirateur. L'aspirateur est gradué de telle façon que 1 pied cube forme 112 divisions. Il porte un tube de niveau en verre, et, pour supprimer tout calcul, ce tube porte 2 graduations qui donnent l'une la richesse en chlore, l'autre la richesse en acide chlorhydrique par pied cube de gaz analysé.

L'appareil étant disposé, on fait marcher l'aspirateur. La fin de l'opération est indiquée d'abord par le flacon à iodure de potassium dans lequel une trace d'iode est mise en liberté. Peu après, le sulfate d'indigo du premier vase à absorption est décoloré. A ce moment, on ferme le robinet de l'aspirateur et on lit les nombres correspondants sur le tube gradué au niveau où s'est arrêté le liquide. La même opération donne le chlore et l'acide chlorhydrique.

Pour avoir la teneur du gaz en acide chlorhydrique, on prend 10 centimètres cubes de la solution arsénieuse décolorée qui a servi à l'absorption du gaz et on dose le chlore total qu'elle renferme au moyen d'une liqueur titrée d'argent au 1/10 normale. S'il n'y a pas d'acide chlorhydrique dans le gaz, il faudra pour cela 28^{cc}, 2 de cette liqueur d'argent, nombre qui correspond exactement à l'acide chlorhydrique qui s'est formé dans l'oxydation de l'acide arsénieux sous l'influence du chlore.

L'excès de liqueur d'argent nécessaire indique la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans le gaz, nombre que l'auteur évalue en grains par pied cube au moyen de l'une des graduations du tube de niveau.

La quantité d'iode mise en liberté dans la solution d'iodure de potassium est très faible; elle correspond généralement à 0,3, 0,2 et même 0,1 de grain de chlore (soit 0^{gr},0064 de Cl). Du reste, tout le chlore qui a pu échapper au flacon à acide arsénieux est arrêté par l'iodure de potassium. Si, en effet, on interpose un second flacon à iodure, on n'observe plus d'iode mis en liberté.

Le flacon à iodure de potassium n'est donc pas absolument nécessaire; il est bon cependant de l'employer, car il prévient lorsque l'aspirateur marche trop vite.

Quant à l'acide chlorhydrique, il est arrêté complètement dans le flacon à acide arsénieux.

Lorsqu'il s'agit du gaz des appareils Deacon, on peut avoir intérêt à aspirer d'une façon continue pendant 24 heures. Les gaz sont alors amenés d'abord dans un flacon de 2 litres contenant de l'eau distillée qui retient tout l'acide chlorhydrique et une portion du chlore, puis dans deux flacons contenant une solution de soude caustique qui retient le reste du chlore.

On emploie dans ce cas une pompe Bunsen et un compteur.

L'auteur dose alors le chlore dans la solution aqueuse et dans les solutions alcalines par la liqueur arsénieuse et calcule le résultat en grains de chlore par pied cube. Puis, sur une autre portion de la solution aqueuse, il dose l'acide chlorhydrique, au moyen du nitrate d'argent, après avoir chassé le chlore libre en dissolution par un courant d'air. Il s'est assuré que dans ces conditions il n'y avait pas entraînement d'acide chlorhydrique.

A. et P. B.

Emploi des couleurs dérivées du goudron de houille pour la teinture des pâtes à papier ; M. COULON (*Journal of the Society of Chemical Industry*, t. 7, p. 843). — On croyait généralement que les matières colorantes du groupe Congo, à l'exception de la chrysamine, ne se prêtaient pas à la teinture des pâtes à papier. Cependant l'auteur a remarqué que ces couleurs s'absorbaient facilement et que le bain était complètement épuisé lorsque la proportion de matière colorante employée n'était pas trop forte par rapport au poids de la pâte. Cette observation fut de sa part l'objet d'un brevet.

Les matières colorantes, Congo, azo-bleu, etc., sont des produits trop coûteux pour être employés seuls dans la teinture des pâtes à papier ; ils présentent cependant l'avantage de pouvoir être utilisés comme mordants pour d'autres couleurs. On donne d'abord un pied de rouge en passant en bain de Congo, puis on remonte en safranine ou roccelline. Toutefois on peut obtenir un rouge en passant d'abord en bain de roccelline, puis en bain de safranine. Lorsque la pâte est teinte en rouge, on ajoute à l'encollage un peu d'éosine qui donne, au papier, la fluorescence rouge caractéristique.

Les pâtes teintes en chrysamine prennent une belle teinte jaune quand on les passe en auramine. Si on ajoute à l'auramine un peu de safranine, on obtient un orangé.

Le bleu de méthylène teint parfaitement la pâte à papier, mais il ne donne pas de teintes foncées. On obtient celles-ci en mordant les pâtes dans un bain d'alun, puis passant en bain d'azo-bleu et remontant enfin dans un bain contenant un mélange de bleu soluble, de nigrosine, d'extrait de campêche et de magenta, le tout formant 1,5 0/0 du poids de la pâte sèche.

Pour obtenir le noir d'aniline, on ajoute à la pâte une solution de chlorhydrate d'aniline (5 0/0 du poids de la pâte sèche), on manœuvre cinq à six heures, puis on décante la liqueur; on fait passer la pâte dans une solution à 6 0/0 de bichromate de potasse, additionnée d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique, où elle est travaillée jusqu'à ce qu'on ait atteint la teinte cherchée. Pour terminer, on ajoute un peu de chlorure de cuivre qui rend le noir inverdissable.

La recette suivante donne aussi un noir : on mordance pendant trois heures avec une solution d'un mélange d'alun de chrome et d'alun de fer, puis on passe dans un bain contenant 6 à 10 0/0 d'extrait de campêche solide et 1 à 2 0/0 de bichromate de potasse.

A. et P. B.

Composition des huiles employées pour l'ensimage des laines ; Dr.-A. HORWITZ (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 271, p. 29). — Les huiles d'ensimage sont généralement des émulsions d'huile grasse dans une lessive alcaline. Dans un échantillon étudié par l'auteur, la matière grasse était un mélange d'huile d'olives et d'huile de coton émulsionnée dans une solution de carbonate de soude et d'ammoniaque dans les proportions suivantes :

Matière grasse.....	14.16 %	} Soit 84.77 0/0 d'une sol. aqueuse d'amm. d'une densité de 0,9983.
Carbonate de soude...	0.91	
Ammoniaque.....	0.32	
Eau.....	84.45	

L'auteur décrit la méthode qu'il suit pour l'essai industriel de ces huiles.

Il traite le produit par l'alcool étheré qui enlève la graisse, l'eau et l'ammoniaque et laisse insoluble le carbonate de soude qu'on recueille et qu'on pèse; le résidu bien desséché de la solution alcoolique donne le poids de la matière grasse; il dose l'ammoniaque dans la solution alcoolique au moyen du chlorure de platine et détermine l'eau par différence.

Il y a lieu d'abord d'examiner l'huile employée pour s'assurer qu'elle ne renferme pas d'huile minérale, d'huile de résine, d'huile siccative, etc.

A. et P. B.

Présence de l'acide glycolique et de l'acide propylènedicarbonique normal dans le suint ; A. et P. BUISINE (*C. R.*, 1888, t. 107, p. 789). — L'acide glycolique et l'acide propylènedicarbonique ou pyrotartrique normal



existent dans le suint et viennent d'en être retirés par une méthode décrite avec soin dans le mémoire.

L'acide glycolique, qui est resté jusqu'à présent inaperçu dans les sécrétions animales, est très abondant dans les eaux de suint (1 0/0 du résidu sec). L'acide pyrotartrique normal se trouve dans la proportion 0,2 0/0 du résidu sec. L'acide glycolique préexiste dans le suint, car on le trouve dans l'eau fraîche; mais l'acide pyrotartrique est peut-être un produit d'oxydation à l'air des acides gras. M. Carette a en effet démontré que cet acide se trouve parmi les produits d'oxydation de l'acide sébacique et des acides des graisses.

En résumé, les auteurs ont jusqu'à présent retiré du suint : les acides gras depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide caprique ; les oxyacides des acides précédents : l'acide glycolique et l'acide lactique ; leurs acides amidés : glycolle, leucine ; les acides bibasiques : oxalique, succinique, pyrotartrique normal ; l'acide malique, et enfin les acides hippurique, benzoïque, urique, etc.

P. A.

Analyse des résines (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 35). — MM. Schmid et F. Erban (*Sitzb. d. Wiener Ak.*, nov. 1886) ont fait une étude comparative des principales résines. La méthode d'analyse qu'ils ont suivie dans ce travail est intéressante à signaler, car on sait peu de choses sur ce sujet. Elle consiste à faire sur le produit à examiner les trois déterminations suivantes, dont les résultats semblent caractériser assez nettement chaque résine :

1° Le titre acidimétrique (acides libres), c'est-à-dire la quantité, en milligrammes, de potasse caustique (KOH) nécessaire pour saturer 1 gramme de résine en solution alcoolique ;

2° Le titre de Köttstorfer (correspondant à la totalité des acides

après saponification), c'est-à-dire la quantité, en milligrammes, de potasse caustique nécessaire pour saturer 1 gramme de résine en solution alcoolique à l'ébullition en présence d'un excès de potasse;

3° Le titre de Hübl, c'est-à-dire le poids d'iode que fixent 100 parties de résine.

Pour prendre le titre acidimétrique, on chauffe 1 gramme de la résine finement pulvérisée avec de l'alcool à 95 O/O à l'appareil à reflux jusqu'à dissolution complète. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'une solution étendue de phtaléine du phénol, puis une liqueur titrée de soude jusqu'à apparition de la coloration rouge.

Pour avoir le titre de Kottstorfer, on chauffe 1 gramme de résine avec 25 centimètres cubes de solution alcoolique de potasse titrée pendant cinq ou quinze minutes à l'appareil à reflux; on étend avec 100 centimètres cubes d'alcool, on chauffe de nouveau à l'ébullition, et on titre l'alcali non combiné au moyen d'une liqueur d'acide chlorhydrique, en présence de phtaléine du phénol.

Pour déterminer la quantité d'iode que fixe la résine, on dissout 1 gramme du produit dans 50 centimètres cubes d'alcool chaud, on laisse refroidir et on ajoute 25 centimètres cubes d'une solution titrée d'iode. S'il y a décoloration, on ajoute une nouvelle quantité de la solution d'iode jusqu'à ce que le mélange reste coloré en rouge brun. On abandonne pendant vingt-quatre heures, après quoi on dose l'iode en excès. Pour cela, on ajoute une solution d'iodure de potassium jusqu'à ce que par l'addition d'eau ou d'un sel de mercure on n'obtienne plus de précipité d'iode ou d'iodure de mercure. Il faut cependant éviter d'en employer un trop grand excès. On étend alors la liqueur de cinq à six fois son volume d'eau; la résine se sépare sous forme de flocons. On ajoute de l'empois d'amidon et on titre au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium. La décoloration de l'iodure d'amidon indique la fin de l'opération.

Dans le cas où la résine renferme des matières insolubles dans l'alcool, on jette la solution sur un filtre taré, on lave à l'alcool bouillant et on pèse le résidu séché à 100°. Si on a affaire à des résines insolubles ou difficilement solubles dans l'alcool, on prend comme dissolvant l'essence de térébenthine. On filtre la solution, on pèse le résidu insoluble, on distille le dissolvant, opération qu'on facilite par un courant de vapeur d'eau, et on opère sur le résidu comme précédemment.

Dans ce cas, le titre acidimétrique et le titre de Köttstorfer sont toujours un peu plus faibles, car une portion des acides libres a été entraînée dans la distillation. La quantité d'iode fixée est, au contraire, un peu trop forte, ainsi que le montre le tableau ci-dessous, qui donne les résultats obtenus par les auteurs avec les principales résines.

résines.	TITRE acidimé- trique.	TITRE de Köttstorfer.	TITRE DE MUEL	
			avec résidu.	sans résidu.
Colophane.....	116,5	168,2	»	116,8
Sandaraque.....	141,4	174,4	»	65,8
Benjoin.....	136,3	164,7	»	57,4
Styrax.....	130,6	203,6	61,7	58,6
Copal d'Angola blanc, fondu.....	93,6	118,8	41,9	41,6
Gomme-gutte.....	81,2	»	70,9	70,0
Térébenthine de Venise.....	70,1	102,6	»	145,3
Gomme-laque brune.....	65,1	213,3	8,3	6,0
Mastic.....	64,5	93,8	61,4	53,2
Elémi.....	22,3	25,1	»	85,1
Sang-dragon.....	»	»	72,4	55,5
Succin.....	»	145,0	»	»
Copal de Zanzibar.....	»	92,4	»	»
Asphalte.....	»	8,1	22,2	3,5

A. et P. B.

Sur la composition du fumier d'étable; F. TESTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 44). — Nous ne citerons que les conclusions du travail de l'auteur, qui n'est pas susceptible d'extrait. Le fumier manque plutôt d'acide phosphorique que de sels potassiques. Le complément d'engrais doit donc être à base de phosphore. La teneur en azote dépasse 5 0/0. Cet azote se trouve toutefois sous un état peu apte à l'assimilation par les végétaux.

G. DE B.

Sur une cause d'erreur dans le dosage de la benzine au sein des mélanges gazeux; F.-P. TREADWELL et H.-N. STOKES (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3131). — Lorsqu'on emploie la méthode classique d'analyse du gaz de l'éclairage (traitements successifs par la potasse, l'eau de brome, l'acide nitrique fumant, le pyrogallol en solution alcaline ou le phosphore, et enfin le chlorure cuivreux), on trouve que l'acide

nitrique fumant absorbe des volumes gazeux variables suivant la durée du contact et de l'agitation avec ce réactif. Les ouvrages classiques disent que l'acide nitrique n'absorbe que la vapeur de benzine; mais il n'en est rien, et les auteurs ont pu vérifier que l'oxyde de carbone est également absorbé complètement lors d'une agitation prolongée (un quart d'heure environ). On ne peut donc doser la benzine par l'acide azotique, dans un mélange gazeux renfermant de l'oxyde de carbone.

Une autre cause d'erreur dans le dosage de la benzine provient de ce que ce carbure est absorbé par le brome; ce réactif ne retient pas exclusivement les carbures éthyléniques.

Les auteurs font remarquer dans une note additionnelle que des observations tout à fait semblables avaient été faites par M. Drehschmidt (in J. Post, *Chem. techn. Analysen*, 1888, 1^{re} liv. p. 108).

L. B.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 MAI 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

M. le président annonce que le congrès de chimie se tiendra au Conservatoire des arts et métiers, du 29 juillet au 4 août.

M. VEIGER, 322, rue Saint-Martin, est nommé membre résident.

M. le président présente un mémoire de M. Sabatier sur la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique en acide phosphorique ordinaire, puis un mémoire de M. Delaurier sur les théories nouvelles des causes de fermentation.

M. JUNGFLEISCH répond aux critiques faites par MM. Herzfeld et Winter du travail qu'il a publié antérieurement avec M. Lefranc sur la lévulose cristallisée. Il montre que le produit employé par ces auteurs ayant été obtenu dans des conditions où la lévulose pure ne subsiste pas ne saurait être de la lévulose. Il ajoute que M. Herzfeld a récemment reconnu l'impureté de son produit.

M. Jungfleisch résume ensuite les recherches qu'il a faites en commun avec M. Grimbert sur le pouvoir rotatoire de la lévulose et celui du sucre interverti. Il décrit un système de tubes pour examens polarimétriques permettant d'opérer aux diverses températures tout en pratiquant le retournement. Les expériences ont déterminé successivement l'influence sur le pouvoir rotatoire de la lévulose : 1° des conditions dans lesquelles la dissolution est opérée; 2° de la température; 3° de la concentration; elles ont conduit à une formule générale permettant de calculer α_p pour la lévulose à des températures variées et dans des liqueurs plus ou moins concentrées.

MM. Jungfleisch et Grimbert ont établi que le pouvoir rotatoire de la lévulose pure n'est pas égal à celui que l'on calcule en partant du pouvoir rotatoire du sucre interverti considéré comme

un mélange à parties égales de glucose et de lévulose. Une action spéciale des acides forts sur la lévulose est l'origine de l'écart en question; cette action, qui s'effectue même à froid, augmente le pouvoir rotatoire de la lévulose de la quantité qui correspond à la différence constatée. Les acides faibles, l'acide acétique par exemple, qui ne modifient pas la lévulose, peuvent cependant intervertir complètement le sucre; or, ils donnent ainsi un sucre interverti dont le pouvoir rotatoire est identique à celui d'un mélange à parties égales de glucose et de lévulose cristallisée, non modifiée.

Il résulte de là que l'écart observé ne saurait être attribué, comme l'ont fait récemment MM. Herzfeld et Winter, à ce que le sucre engendre la glucose et la lévulose en proportions inégales.

MM. Jungfleisch et Grimbart protestent, en terminant, contre un article publié par M. Maumené dans le *Journal des fabricants de sucre*. Sans s'occuper de la forme inacceptable de cet article, MM. Jungfleisch et Grimbart font observer qu'ils n'ont jamais, contrairement à l'affirmation sur laquelle repose toute l'argumentation de M. Maumené, mis en doute l'identité de la lévulose de l'inuline et de celle du sucre interverti. Bien plus, c'est avec de la lévulose cristallisée, extrait du sucre interverti, corps dont M. Maumené conteste l'existence, que toutes leurs expériences ont été faites; ils en présentent un échantillon considérable à la Société.

M. Bigor décrit les dérivés de l'isomère de l'épichlorhydrine et rectifie quelques points d'ébullition donnés par M. Reboul.

L'épichlorhydrine bout à 116° au lieu de 119° indiqué précédemment.

L'épibromhydrine bout à 134,6 au lieu de 138-140°.

L'amylglycide bout à 181° au lieu de 188°.

L'amylglycide se combine avec l'eau en présence d'une trace d'acide sulfurique, en quelques heures, au bain-marie, tandis qu'avec l'eau pure il faut chauffer à 200°.

En traitant l'épichlorhydrine par le sodium, il a obtenu plusieurs corps probablement identiques à ceux obtenus par MM. Przybylski et Hanriot.

On obtient les dioxydes hexyléniques bouillant à 153° au lieu de 180 et 210°, points d'ébullition des oxydes déjà décrits, et ce dernier est probablement un polymère de celui qui bout à 154°.

On a peu de produits bouillant de 153 à 225°, et il reste à cette température une masse ressemblant à du caoutchouc.

M. Bigot indique les propriétés et les réactions et combinaisons de ce dioxyde.

M. GRIMAUZ rappelle qu'il a observé ces polymérisations en traitant l'épichlorhydrine par l'amalgame de sodium dès la température de 133°. Ce liquide entre en violente ébullition et se transforme en produits visqueux.

M. MILLOR décrit quelques séparations de métaux qu'il a vu appliquer au laboratoire de M. Classen.

Dosage du manganèse dans les minerais de fer par la méthode de M. Vohldt. — La solution d'oxyde de fer et de manganèse est additionnée d'un excès d'une bouillie d'oxyde de zinc; l'oxyde de fer est précipité à l'état grenu, et on titre le manganèse à l'ébullition; par le permanganate de potasse, titré avec une solution d'oxyde de manganèse pur.

Séparation de l'antimoine et de l'étain. — Le mélange des sulfures est dissous dans le sulfure de sodium; on électrolyse avec un courant électrique correspondant à 6 centimètres cubes de gaz tonnant à l'heure; l'antimoine se dépose seul au pôle négatif.

La liqueur est additionnée de sulfate d'ammoniaque et portée à l'ébullition, on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; l'étain se dépose alors par l'action du courant.

Il ne faut faire déposer que quelques décigrammes de métal pour que le dépôt soit adhérent.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

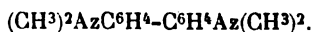
N° 67. — Note préliminaire sur les réactions de la diméthylaniline en présence du chlorure d'aluminium; par M. H. GIRAUD.

Le chlorure d'aluminium s'unit à la diméthylaniline avec un grand dégagement de chaleur. Le produit de la réaction cristallise en longs prismes fondant à 88°; il est très difficile à purifier, car ce corps s'altère par l'humidité aussi facilement que le chlorure d'aluminium; aussi sa composition n'a pas encore pu être déterminée exactement.

Chauffée en tube scellé avec 5 parties de chlorure d'aluminium à 250° pendant 10 heures, la diméthylaniline ne subit aucune altération; cette stabilité est remarquable, car M. Friedel a montré

que dans ces conditions les carbures aromatiques subissent une décomposition profonde.

Chauffée à l'air avec un excès de chlorure d'aluminium, la diméthylaniline donne naissance à un produit, que l'on isole en traitant la masse par un excès de lessive de soude pour redissoudre l'alumine; en distillant, la vapeur d'eau entraîne de la diméthylaniline presque pure, et il reste dans l'appareil une base solide que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool, où elle est peu soluble. On obtient ainsi de petites aiguilles feutrées fondant à 195° se colorant en vert par les oxydants. Le chloroplatinate a donné à l'analyse 29.87 0/0 de platine; la base est dédoublée à 180° par le gaz acide chlorhydrique en chlorure de méthyle et benzidine fondant à 118°. Ces propriétés et sa composition en font une tétraméthylbenzidine



Ce corps a déjà été obtenu par Michler et Pattinson dans l'action de l'acide sulfurique sur la diméthylaniline et dans l'oxydation de ce même corps par le bioxyde de plomb.

Cette base est le seul produit de la réaction; elle se forme par la condensation de deux molécules de diméthylaniline et élimination d'une molécule d'hydrogène.

La réaction est donc une oxydation; elle n'est pas produite par le perchlorure de fer contenu dans le chlorure d'aluminium commercial, mais elle est due à l'intervention de l'oxygène atmosphérique.

En effet, en chauffant de la diméthylaniline avec du perchlorure de fer, soit seul, soit mélangé de chlorure d'aluminium, tout le perchlorure est bien réduit, mais il ne se forme que des matières poisseuses, rouges, dont on ne peut extraire que des traces de méthylbenzidine, tandis que si l'on chauffe, dans une atmosphère d'oxygène sec, de la diméthylaniline avec du chlorure d'aluminium pur, sublimé sur de l'aluminium, on observe une absorption assez rapide d'oxygène et on obtient une très forte quantité de méthylbenzidine beaucoup plus pure que lorsqu'on opérait avec le chlorure d'aluminium ordinaire.

La diméthylaniline chauffée seule dans l'oxygène s'oxyde, mais ne donne pas de tétraméthylbenzidine.

Dans une expérience où j'avais employé une diméthylaniline contenant de la diméthyltoluidine, il s'est formé une base fondant à 90°, dont le chloroplatinate cristallise en grands feuilletés orangés, qui donne avec les oxydants une coloration bleu-violet et que sa

composition identifie avec le tétraméthylamidodiphénylméthane, Corps que l'on retrouve souvent dans beaucoup de réactions de la diméthylaniline.

La formation de ce corps fait penser que la condensation ci-dessus observée peut se faire, soit par la soudure de deux noyaux benzéniques, soit par l'intermédiaire d'un chaînon latéral.

J'ai l'intention d'étudier le mécanisme de cette réaction, d'essayer de l'étendre aux diméthyltoluidines isomériques et aux carbures aromatiques.

La publication de ces résultats incomplets a pour but de prendre date et de m'assurer le droit de poursuivre ces travaux.

N° 68. — Action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité du chlorure cuivreux ; par M. R. ENGEL.

La courbe de solubilité du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique a été tracée par M. Le Chatelier (1) jusqu'à teneur de 57 milli-équivalents d'acide libre dans 10 centimètres cubes de la solution.

Je résume dans le tableau ci-dessous mes propres expériences

Quantité de chlorure cuivreux dans 10 centimètres cubes de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.

D'après les expériences de M. Le Chatelier, T = 17°.			(1) T = 0°.		
Densité.	$\frac{\text{Cu}^2\text{Cl}^2}{2}$.	HCl.	Densité.	$\frac{\text{Cu}^2\text{Cl}^2}{2}$.	HCl.
»	0,475	8,975	1,04	»	»
1,050	1,4	13,7	1,04	1,5	17,5
»	1,575	18,2	1,065	2,9	26,0
1,080	4,5	34,5	1,132	8,25	44,75
1,135	8,25	47,8	1,261	15,5	68,5
»	11,5	57,0	1,345	33,0	104,0

(1) Les nombres qui figurent dans ce tableau sont différents de ceux qu'on trouve dans le tableau de M. Le Chatelier où sont notés le nombre d'équivalents de chlore total et le nombre d'équivalents de cuivre. Pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus et pour conserver la même signification aux valeurs contenues dans les divers tableaux que j'ai déjà publiés, on a inscrit ici, d'après les données expérimentales de M. Le Chatelier, le nombre de milli-équivalents de chlorure cuivreux et d'acide chlorhydrique en solution dans 10 centimètres cubes du liquide.

sur le même sujet. La solubilité du chlorure cuivreux y est

(1) *Comptes rendus*, t. 98, p. 814.

donnée jusqu'à la richesse de 104 milli-équivalents d'acide dans le même volume de solution.

La courbe de solubilité, tracée d'après ces résultats, se confond à peu près avec celle tracée à l'aide des données de M. Le Chatelier, quoique les expériences de ce savant aient été faites à 17°. La solubilité du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique doit donc croître très peu avec la température de 0 à 17°.

A des températures plus élevées, la solubilité du chlorure cuivreux devient manifestement plus grande.

Une solution saturée à la fois de chlorure cuivreux et d'acide chlorhydrique à 0° a été refroidie jusqu'à -40°. Il s'est formé des cristaux de chlorure cuivreux, mais on n'a pu obtenir de chlorhydrate de chlorure (1).

N° 69. — Action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité du chlorure de plomb; par M. R. ENGEL.

Les données qui existent dans la science sur la solubilité du chlorure de plomb, soit dans l'eau, soit dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, sont les suivantes :

Une partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau à 12°,5 (Bischof) (2) et dans 105 parties d'eau à 16°,5 (Bell) (3).

L'acide chlorhydrique de densité 1,116 dissout 2,566 0/0 de chlorure de plomb. L'acide chlorhydrique faible en dissout moins, savoir : 0,347 0/0 pour la solution d'acide chlorhydrique à 1 0/0, et 0,0931, c'est-à-dire une quantité beaucoup plus faible, pour la solution d'acide chlorhydrique à 10 0/0 (Bischof).

J'ai déterminé la solubilité du chlorure de plomb en présence de l'acide chlorhydrique.

Quantité de chlorure de plomb dans 10 centimètres cubes de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.

	PbCl ² .	HCl.	Somme des équivalents.
I.....	0,42	"	0,42
II.....	0,22	0,35	0,57
III.....	0,125	0,675	0,800

(1) Le chlorure d'argent se comporte en présence de l'acide chlorhydrique comme le chlorure cuivreux. Des essais faits en vue de rechercher si un perchlorure d'argent AgCl³ correspondant aux chlorures cuivreux et mercuriques ne pourrait être isolé avec l'eau et l'acide chlorhydrique n'ont donné que des résultats négatifs.

(2) Cité dans Gmelin.

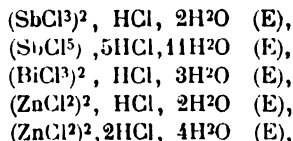
(3) *Idem*.

	PbCl ² .	HCl.	Somme des équivalents.
IV.....	0,11	1,125	1,235
V.....	0,103	1,5	"
VI.....	0,099	2,3	"
VII.....	0,090	3,4	"
VIII.....	0,08	4,5	"
IX.....	0,072	5,8	"
X.....	0,088	11,7	"
XI.....	0,100	29,5	"
XII.....	0,209	46,7	"
XIII.....	0,95	72,0	"
XIV.....	1,9	96,0	"
XV.....	3,01	111,5	"

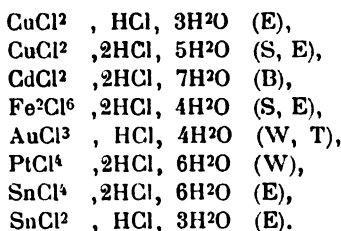
L'action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité du chlorure de plomb est intéressante à bien des titres. On remarquera d'abord l'abaissement relativement rapide de la solubilité au début, quoique cet abaissement soit inférieur à un équivalent du sel pour un équivalent d'acide. Il suffit de 0,35 milli-équivalents, soit en grammes 0^{sr}, 0127, d'acide chlorhydrique dans 10 centimètres cubes d'eau pour abaisser de près de moitié la solubilité du chlorure de plomb. On remarquera également que les deux actions opposées, que l'acide chlorhydrique est susceptible d'exercer sur la solubilité des chlorures, se font presque complètement équilibre pendant fort longtemps et que l'augmentation de la solubilité ne devient importante qu'en présence de quantités déjà considérables d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de chlorure de plomb semble donc être facilement dissociable; aussi n'a-t-il pu être isolé à l'état cristallisé.

N° 70. — Sur les chlorhydrates de chlorures en général;
par M. R. ENGEL.

Le nombre des chlorhydrates de chlorures actuellement connus est déjà assez considérable. Leur composition est résumée dans le tableau ci-dessous (1) :



(1) Les lettres placées à droite de la formule indiquent par leurs initiales les auteurs qui ont découvert le corps et en ont donné la composition : B, Berthelot; E, Engel; S, Sabatier; T, Tomsen; W, Weber,

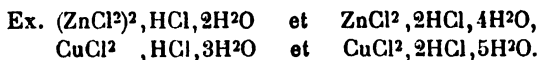


On voit, à l'inspection du tableau ci-dessus, que :

I. — Tous les chlorhydrates de chlorures connus, sans exception, sont hydratés.

II. — La quantité minima d'eau est de 2 molécules pour 1 molécule d'acide chlorhydrique.

III. — Lorsque l'acide chlorhydrique se combine, à une même température, en proportions multiples, avec un chlorure, la quantité d'eau augmente de deux molécules pour une molécule d'acide en plus.



Les faits résumés dans les conclusions I, II et III semblent indiquer que l'acide chlorhydrique se trouve dans les chlorhydrates de chlorures à l'état d'hydrate $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$, hydrate qui serait combiné soit avec le chlorure anhydre, soit avec un hydrate du chlorure; autrement dit, deux molécules d'eau du chlorhydrate de chlorure seraient plus particulièrement fixées sur l'acide chlorhydrique. Cette manière de voir n'est pas basée exclusivement sur les conclusions qui précèdent; elle repose encore sur d'autres faits.

a. Tout d'abord l'hydrate $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ existe. Il a été obtenu, comme l'on sait, à l'état cristallisé, par MM. Isidore Pierre et Puchot.

b. A aucune température, le trichlorure d'antimoine ne forme avec l'eau une combinaison cristallisée (Guthrie), et pourtant le chlorhydrate de chlorure d'antimoine cristallise avec de l'eau; l'eau et l'acide sont dans le rapport de $2\text{H}^2\text{O}$ pour 1HCl .

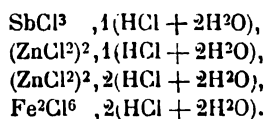
c. J'ai dit ailleurs (1) que le chlorhydrate de chlorure de zinc $(\text{ZnCl}^2)^2, \text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ se décompose partiellement, sous l'influence d'une température peu élevée, en *chlorure de zinc anhydre* d'une part et en *acide chlorhydrique* et *eau* d'autre part. Ainsi, malgré son avidité pour l'eau, le chlorure de zinc n'empêche pas

(1) *Annales de chimie*, t. 40, p. 624.

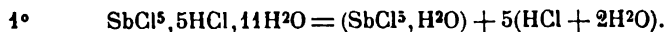
son départ avec l'acide chlorhydrique. La décomposition du chlorhydrate de chlorure de zinc et la formation de chlorure de zinc anhydre ont lieu même à froid, sous l'influence d'une solution saturée de chlorure de zinc. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique reste combiné (sans doute en une autre proportion) avec le chlorure de zinc en excès, et il se précipite du chlorure de zinc anhydre.

d. La combinaison plus spéciale avec l'acide chlorhydrique d'une partie au moins du chlorhydrate de chlorure est encore rendue probable par la déshydratation partielle que l'acide chlorhydrique fait subir à un grand nombre de chlorures hydratés, et par la couleur des chlorhydrates de chlorure de cuivre. Les sels de cuivre hydratés sont, en effet, en général verts ou bleus. L'hydrate de chlorure de cuivre à deux molécules d'eau est bleu, et les chlorhydrates de chlorures, qui en renferment trois ou cinq, ont une couleur rouge-grenat ou rouge-hyacinthe qui rappelle le chlorure de cuivre anhydre ou le monohydrate de chlorure $\text{CuCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ de M. Ditte.

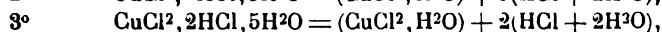
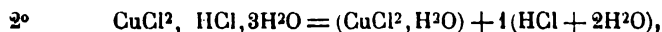
Sur les treize chlorhydrates de chlorures mentionnés plus haut quatre peuvent être envisagés comme des combinaisons du chlorure anhydre avec une ou plusieurs fois $(\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O})$. Ce sont :



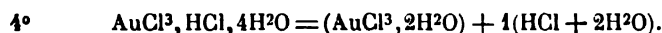
Sept dérivent de chlorures qui ne se déposent jamais à l'état anhydre par l'évaporation à froid de leur solution et qui forment avec l'eau une ou plusieurs combinaisons. Ces chlorhydrates de chlorure peuvent être considérés comme la combinaison avec une ou plusieurs fois $(\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O})$ d'un de ces hydrates connus (en général celui qui renferme le moins d'eau) ou d'un hydrate inférieur. Ce sont :



Le pentachlorure d'antimoine forme avec l'eau deux combinaisons $\text{SbCl}^5 + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{SbCl}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$ (1).

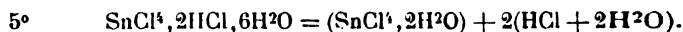


L'hydrate $\text{CuCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ a été obtenu par M. Ditte.

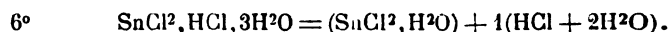


(1) RICHARD ANSCHUTZ et N. P. EVANS (*Ann. der Chemie*, t. 239, p. 285.)

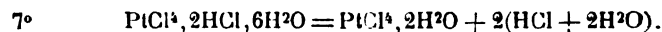
Le chlorhydrate de chlorure d'or avait été formulé $\text{AuCl}^3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ par R. Weber (1). M. Thomsen (2) a montré l'inexactitude de cette formule. $\text{AuCl}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ est la formule des cristaux de chlorure d'or théoriquement neutre.



L'hydrate $\text{SnCl}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ a été obtenu par M. Scheurer-Kestner (3) et par M. Lévy (4). Il se forme lorsqu'on dessèche dans le vide sec un des hydrates supérieurs $\text{SnCl}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SnCl}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.



L'hydrate $\text{SnCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ n'a pas été isolé d'une manière certaine. Il a été signalé par Berzélius.



Le chlorure de platine forme avec l'eau une combinaison $\text{PtCl}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$; mais j'ai signalé aussi l'existence d'un hydrate avec moins d'eau (5), probablement $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

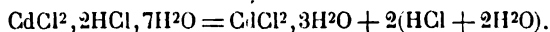
Enfin deux chlorhydrates de chlorure seulement paraissent renfermer plus d'eau que n'en exige l'hydrate $(\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O})$ supposé combiné avec le chlorure anhydre ou avec le chlorure hydraté. Ce sont :

1° Le chlorhydrate de chlorure de bismuth



Le chlorure de bismuth cristallise à l'état anhydre par évaporation à froid ou refroidissement de sa solution. Peut-être le chlorhydrate de chlorure se décompose-t-il partiellement avec perte d'acide chlorhydrique et d'eau lorsqu'on l'isole, et sa véritable formule est-elle $(\text{BiCl}^3)_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

2° Le chlorhydrate de chlorure de cadmium



Le chlorure de cadmium cristallise avec 2 molécules d'eau et non avec 3. Mais il ne serait pas impossible que l'observation faite précédemment fût aussi applicable au chlorhydrate de chlorure de cadmium et que sa véritable formule fût $\text{CdCl}^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. De fait, M. Berthelot, dans l'analyse qu'il a

(1) *Ann. Pog.*, t. 131, p. 445.

(2) *Berichte*, 1877, p. 1633.

(3) *Ann. chim. phys.* (3), t. 58, p. 479.

(4) *Ann. chim. phys.* (3), t. 16, p. 304.

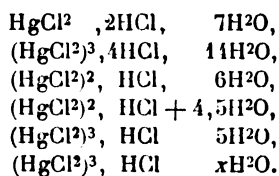
(5) *Bulletin, Soc. chim.*, t. 50, p. 100.

faite de ce composé, a trouvé le chlore sous forme de HCl notablement plus faible que ne l'indique la théorie (17,8 au lieu de 18,6). Or, malgré ce déficit en acide chlorhydrique, le chiffre total est légèrement supérieur au chlore théorique exigé par l'hydrate à 7 molécules d'eau.

IV. — J'ai séparé les chlorhydrates de chlorure mercurique des autres parce qu'ils sont hydratés, et s'ils renferment au moins 2 molécules d'eau par molécule d'acide chlorhydrique, comme les autres chlorhydrates de chlorure, l'acide chlorhydrique ne paraît toutefois pas y être à l'état d'hydrate ($\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$).

Le chlorure mercurique cristallise, en effet, à l'état anhydre de sa solution.

Ces chlorhydrates de chlorure, étudiés par M. Ditte et par d'autres chimistes, sont :



Il manque à cette série le chlorhydrate $\text{HgCl}^2 \cdot \text{HCl} \cdot n\text{H}^2\text{O}$, auquel correspondent de nombreux sels. Ce chlorhydrate a été obtenu une fois par M. Boullay, mais l'eau n'y a pas été dosée.

V. — Aucun chlorhydrate de chlorure n'est insoluble.

VI. — La solubilité d'un chlorhydrate de chlorure est plus grande que celle du chlorure correspondant. Seul le chlorhydrate de chlorure cuivrique fait exception. Mais le chlorure cuivrique est précipité, avant la formation de chlorhydrate de chlorure, par l'acide chlorhydrique, de telle sorte que sa solubilité atteint à un moment donné une valeur inférieure à la solubilité du chlorhydrate de cuivre.

VII. — L'augmentation de solubilité de certains chlorures en présence d'acide chlorhydrique est donc due à la formation d'un chlorhydrate de chlorure.

N° 71. — Note complémentaire sur des matières colorantes dérivées de l'éther tétrabenzylrique de la benzidine ; par M. Albert COLSON.

L'éther dibenzylrique et son dérivé nitré décrits dans le *Bulletin de la Soc. chim.*, 1889, (3), t. 1, p. 347, ont été préparés antérieurement par M. G. Pellizzari. Malgré la différence de nos modes opératoires, surtout en ce qui concerne l'obtention du produit

nitré, nos résultats sont concordants. Il est à remarquer que les matières colorantes extraites du dérivé tétrazoïque de la benzidine oxybenzylée ont une telle affinité pour la fibre du coton que les solutions aqueuses de ces couleurs sont totalement décolorées par le coton immergé.

N° 72. — Sur l'emploi du permanganate de potassium pour reconnaître les impuretés des alcools; par M. P. CAZENEUVE.

Reproduisant un article du journal *la Distillerie*, les deux derniers numéros du *Journal de pharmacie et de chimie* (1) ont donné un travail de M. Barbet sur l'emploi du permanganate de potassium pour reconnaître les impuretés des alcools.

Je ferai remarquer que dès 1882 (2) j'indiquai ce réactif comme très précieux pour caractériser lesdites impuretés. Je disais, page 495: « J'ai rencontré les mauvais goûts de tête tellement riches en aldéhydes que la réduction du permanganate au contact de ces alcools est instantanée. »

Après avoir constaté avec M. Cotton, dans un travail précédent, que les alcools dénaturés par du méthylène brut réduisaient énergiquement et instantanément le permanganate (3), je montrais donc dans cette note ultérieure que les alcools bruts toujours impurs, tout comme les alcools dénaturés, pouvaient être reconnus par le permanganate.

M. Barbet aurait dû tenir compte des travaux antérieurs dans son travail, qui n'offre de nouveau qu'une étude méthodique de l'action sur le permanganate d'un grand nombre de corps organiques pouvant figurer dans les alcools impurs.

Le rôle du temps dans la réduction du permanganate, le rôle de la température, toutes ces influences ont été notées dans notre travail.

Depuis 1882, date de ma première publication, voici la façon dont je procède dans mes essais :

Je conserve un alcool type à 93° chimiquement pur qui me sert d'étalon et de point de comparaison avec l'alcool à essayer. J'emploie une solution de permanganate de potassium au millième. 10 centimètres cubes d'alcool à 93° pur à la température moyenne de nos laboratoires (15 à 20°) demandent cinq minutes pour donner, avec 1 centimètre cube de la solution de permanganate, une teinte

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, t. 2, p. 413, 457; 1889.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, t. 19, p. 494; 1882.

(3) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, t. 2, p. 361; 1880.

rose un peu jaunâtre indiquant que la réduction n'est pas totale. Un alcool à 93° à essayer, comparé dans les mêmes conditions avec l'alcool type, exerce une action réductrice plus rapide ou identique. Une réduction plus rapide indique sûrement les impuretés. Or, depuis la réduction instantanée, très fréquente avec les alcools mal rectifiés ou dénaturés, jusqu'à la réduction même inachevée au bout de cinq minutes que donne l'alcool pur, on a une marge d'appréciation considérable, qui permet d'établir une échelle de réduction propre à apprécier le degré relatif d'impureté des divers alcools comparés entre eux.

Si on pratique la recherche sur un alcool dilué, une eau-de-vie, par exemple, il faudra effectuer l'essai comparatif avec l'alcool type ramené au même degré centésimal.

Cet essai est très simple et peut être utilisé par un liquoriste qui veut ajouter au procédé de la dégustation une réaction chimique sûre et facile. Pour le pharmacien ou le chimiste toujours rompu aux manipulations, nous donnerons une indication complémentaire qui peut augmenter la sensibilité du procédé :

On distille lentement, à la chaleur du bain-marie, 500 centimètres cubes de l'alcool à essayer avec un appareil à colonne Lebel et Henninger à quatre boules. Les 10 premiers centimètres cubes qui passent sont expérimentés comparativement avec l'alcool étalon chimiquement pur. Si l'alcool renferme des traces d'aldéhydes ou d'acétones, on a ainsi des indications d'une sensibilité considérable, ces produits très volatils figurant dans les premières gouttes distillées. On achève de distiller l'alcool. Quand il ne reste que quelques centimètres cubes de liquide dans le ballon distillatoire, on les examine également au permanganate, qui révèle des produits plus réducteurs que l'alcool, tels que le furfurol bouillant à température plus élevée, etc.

Nous ajouterons que cette méthode au permanganate est plus sensible que la méthode à l'acide sulfurique. Le procédé de Bang qu'on a préconisé ces derniers temps et qui consiste à agiter les alcools avec de l'huile de pétrole (E. 120°), puis à agiter cette huile décantée avec de l'acide sulfurique, n'a pas la sensibilité du procédé que nous conseillons.

Bien entendu, le permanganate indique que l'alcool renferme des impuretés, mais il ne dit pas lesquelles ; il ne dit pas si ces impuretés sont nuisibles ou non nuisibles, si elles constituent des arômes agréables et appréciés des gourmets, ou des corps volatils qui puissent troubler les fonctions digestives et même exercer une action toxique. Le permanganate n'indiquera pas au consumma-

teur s'il achète un cognac bon ou nuisible ; mais ce réactif est utile pour le liquoriste et le pharmacien, qui doivent acheter des alcools chimiquement purs pour la fabrication des liqueurs ou des teintures et des alcoolatures, etc...

N° 73. — Sur la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique ; par M. Paul SABATIER.

Les dissolutions d'acide métaphosphorique se transforment spontanément plus ou moins vite : quelques auteurs (Berzélius, Thomsen) croient qu'il y a d'abord production d'acide pyrophosphorique ; d'autres, après Graham, pensent qu'il y a formation immédiate d'acide orthophosphorique tribasique. Cette dernière opinion me paraît bonne ; je me propose, d'ailleurs, de revenir prochainement sur ce sujet.

L'étude de la vitesse de transformation de l'acide métaphosphorique présente un intérêt tout spécial : c'est un exemple de réaction totale, réalisée en système homogène.

Méthode d'étude. — Le changement en acide orthophosphorique introduit à côté de la fonction unique d'acide fort deux nouvelles fonctions acides, l'une moyenne, l'autre faible. En employant, comme l'a montré M. Joly, l'orangé 3 comme indicateur alcalimétrique, la fonction unique d'acide fort est seule visible : avec la phtaléine du phénol, on n'apprécie que les deux premières ; la dernière, trop faible, n'est indiquée que qualitativement par le bleu C.4.B.

La liqueur initiale métaphosphorique conserve donc pendant la transformation un titre alcalimétrique invariable h , vis-à-vis de l'orangé 3. Par rapport à la phtaléine, le titre φ croît, et cet accroissement marque l'introduction progressive de la deuxième fonction acide : il peut fournir une mesure de la vitesse de réaction. Quand celle-ci est terminée, φ devient égal à $2h$. A chaque instant, la différence $2h - \varphi$ mesure la dose y d'acide métaphosphorique qui reste encore à transformer. J'ai étudié cette variation pour diverses températures et diverses concentrations.

Les solutions d'acide métaphosphorique ont été généralement obtenues au moyen de l'acide vitreux, préparé par la calcination prolongée au rouge dans un creuset de platine, de l'acide orthophosphorique cristallisé pur : le creuset est mis à refroidir dans le dessiccateur, puis introduit dans de l'eau à 0°. La masse vitreuse incolore décrépite et projette au sein du liquide des parcelles gélatineuses qui se dissolvent avec lenteur.

Ce phénomène, observé jadis par Berzélius, est d'autant plus marqué que la température de calcination a été plus haute : il a lieu toutes les fois que l'acide vitreux est mis au contact d'un liquide capable de le dissoudre lentement sans transformation ; en effet, dans les acides concentrés, dans l'alcool absolu, dans l'ammoniaque concentrée, la décrépitation ne se produit plus. Il en est de même dans l'eau chaude, où la transformation en acide ordinaire coïncide avec la dissolution. L'hétérogénéité de la masse vitreuse et la trempe qu'elle a subie pendant sa solidification sont visiblement la cause de cette particularité bizarre.

Les liquides métaphosphoriques ainsi obtenus sont maintenus à température constante, soit dans la glace fondante, soit dans un courant d'eau des fontaines publiques, soit dans l'étuve autorégulatrice de M. d'Arsonval (pour les températures comprises entre 30 et 60°).

Au-dessus de 60°, j'ai employé des bains d'eau chaude bien réglés. La transformation étant alors très rapide, on ne saurait négliger celle qui a lieu pendant la période de réchauffement. La liqueur, distribuée dans un nombre suffisant de tubes scellés identiques, est amenée le plus promptement possible jusqu'à la température du bain : les tubes sont alors plongés et maintenus dans ce bain. Pour les prises d'essai, on enlève un tube qu'on refroidit rapidement dans la glace, afin de rendre négligeable la transformation pendant cette période. Les temps sont comptés à partir de la première prise d'essai.

Loi de la transformation. — Pour une température déterminée t , y décroît quand le temps x croît ; graphiquement y est figuré par une courbe asymptote à l'axe des x . La diminution est d'autant plus rapide que la température est plus haute. Ainsi, pour des liqueurs renfermant par litre à peu près $1/2$ molécule d'acide PhO^3H , la transformation, déjà commencée au début de l'expérience, a été sensiblement terminée :

A 0°	au bout de	150 jours environ.		
A 14°	—	50	—	—
A 31°	—	5	—	—
A 61°	—	4 heures	—	
A 95°	—	moins de 1 heure.		

Si on calcule les valeurs de $\log y$, on trouve qu'elles varient proportionnellement au temps : graphiquement, elles donnent rigoureusement une ligne droite.

Nous pouvons donc poser :

$$\log y = -x \log a + \log b,$$

d'où :

$$y = ba^{-x},$$

b étant la valeur de y à l'origine des temps, a une constante qui dépend de la température et de la concentration : le coefficient angulaire des droites qui figurent $\log y$ donne de suite $\log a$.

Nous déduisons pour la vitesse :

$$\frac{dy}{dx} = -ba^{-x} \frac{\log a}{\log e} = -y \frac{\log a}{\log e}.$$

La vitesse de transformation est à chaque instant proportionnelle à la masse de substance transformable qui se trouve dans la liqueur.

C'est un résultat conforme aux prévisions théoriques énoncées en 1865 par M. Berthelot, qui avait déduit cette loi pour les réactions illimitées, par analogie avec une loi de même ordre découverte par lui en 1862 pour les réactions réversibles.

L'ensemble des valeurs trouvées pour $\log a$ trouvera place dans un mémoire détaillé (publié aux *Annales de chimie et de physique*).

Pour une même concentration, $\log a$ croît très rapidement quand la température s'élève. Voici, par exemple, les valeurs obtenues pour des liqueurs ayant par litre 585/1000^e de molécule d'acide métaphosphorique PhO^3H transformé ou non :

0°.....	0,00057
13°,5.....	0,0027
19°.....	0,0058
31°,5.....	0,0225
35°.....	0,035
42°.....	0,080
61°.....	0,40
70°.....	0,79
80°.....	2,06

Entre 0° et 40°, pour les diverses concentrations, on peut voir que $\log (\log a)$ varie à peu près proportionnellement à t . Nous pouvons donc poser :

$$\log (\log a) = t \log \mu + \log \lambda,$$

d'où

$$\log a = \lambda \mu^t,$$

μ étant sensiblement le même pour toutes les liqueurs renfermant moins de 1200/1000^e d'acide par litre.

A même température, $\log a$ croît avec la concentration. J'ai trouvé ainsi à 0° :

Millièmes de molécule par litre.	Valeur de $\log a$.
195.....	0,00032
400.....	0,00045
585.....	0,00057
775.....	0,00069
980.....	0,00081
1170.....	0,00092
1700.....	0,00104
2400.....	0,00117

Dans un intervalle restreint, de 195/1000° à 1200/1000°, la valeur de $\log a$ varie proportionnellement à la concentration.

On aura donc entre certaines limites :

$$\log a = \mu' (\alpha p + \beta),$$

p étant le nombre de millièmes de molécules d'acide par litre.

Entre 0° et 40°, et pour des liqueurs ayant par litre moins de 1200/1000° d'acide métaphosphorique total, nous aurons :

$$\log a = 1,125' (0,0000006p + 0,00022).$$

L'accord de cette formule avec l'expérience est tout à fait satisfaisant.

Ainsi, l'hydratation de l'acide métaphosphorique est d'autant plus lente qu'il y a plus d'eau pour l'effectuer. Il est donc impossible d'admettre que le phénomène se borne à la fixation d'eau. Au contraire, ce résultat ne surprend plus si on admet, comme Fleitmann et Henneberg l'ont déduit de l'étude chimique des métaphosphates, que l'acide vitreux obtenu au rouge est un acide condensé, l'acide hexamétaphosphorique $(\text{PhO}^3\text{H})^6$. Alors la transformation est surtout un dédoublement, et celui-ci doit être d'autant plus lent à se produire que la masse active se trouve plus dispersée dans un dissolvant, l'hydratation ultérieure étant sans doute rapide.

Influence des acides et des alcalis (1). — I. D'après Graham, la transformation des solutions d'acide métaphosphorique est plus rapide en présence d'autres acides. J'ai trouvé, en effet, qu'il en est ainsi le plus souvent pour les acides minéraux forts, acide chlorhydrique, acide sulfurique. Au contraire, les acides organiques tels que l'acide acétique retardent le phénomène.

(1) Voir ma note aux *Comptes rendus*, t. 108, p. 804.

On s'explique bien ce retard, puisque la masse du système est devenue plus grande. Mais l'influence excitante des acides minéraux ne peut être attribuée, qu'à une intervention active de ces acides dans la transformation ; il se produit sans doute des combinaisons temporaires dissociables, qui servent d'échelon pour la destruction de l'acide condensé métaphosphorique.

II. J'ai cherché comment s'accomplit la transformation en présence de doses variables d'alcali. J'ai mis avec l'acide métaphosphorique de la potasse, soit en quantité équivalente à l'acide total PhO^3H (transformé ou non), soit en quantité inférieure, soit en quantité supérieure.

1° Dans les liqueurs exactement saturées à l'hélianthine, la transformation a été trouvée insensible à 0°, très lente encore à 43°.

2° Dans les liqueurs partiellement saturées, on observe une transformation plus lente qu'avec l'acide seul, plus rapide qu'avec l'acide saturé totalement. Si on admet que, dans le mélange, l'acide libre se transforme pour son compte comme s'il était seul, on déduit pour la vitesse du métaphosphate alcalin une vitesse supérieure à celle obtenue directement pour le sel non mélangé d'acide. On ne peut en être surpris : dans le mélange de métaphosphate alcalin et d'acide métaphosphorique, l'acide orthophosphorique, qui se forme assez vite, s'empare d'une partie de la potasse du métaphosphate ; de l'acide métaphosphorique libre est régénéré et peut se transformer plus vite que s'il était demeuré uni à l'alcali. Le changement du métaphosphate en phosphate acide est ainsi rendu plus rapide.

3° En présence d'un excès de potasse, le métaphosphate se transforme un peu moins lentement que seul, mais beaucoup moins vite que l'acide. L'allure du phénomène a changé : la courbe des logarithmes n'est plus rectiligne. Ces résultats confirment l'hypothèse faite sur la constitution de l'acide métaphosphorique vitreux : la réaction principale est le dédoublement, qui s'opère plus difficilement quand l'acide est saturé par une base forte.

N° 74. — Observations sur l'emploi des verres colorés en photographie ; par M. DELAURIER.

Les recherches de M. Lippmann pour obtenir des photographies ayant des valeurs justes de lumière m'ont remis en mémoire des essais infructueux que j'ai faits pour obtenir des photographies en couleur naturelle, par l'action de la lumière, en me servant tour à tour de trois verres : l'un rouge, l'autre jaune et le troisième bleu ;

c'est-à-dire les trois couleurs primitives. C'est là la base de mon étude, qui comportait d'autres détails, trop longs et inutiles à rapporter ici.

Dans ces expériences, j'ai remarqué que la lumière, traversant un verre orangé, donnait une égalité d'action photogénique pour les objets à reproduire de n'importe quelle nature.

Il n'y avait donc plus que la différence d'intensité lumineuse réelle qui agissait et alors donnait des images justes d'ombre et de lumière. Lorsque le verre de couleur orangée était trop épais ou trop mince, trop chargé en couleur ou trop peu, l'action était imparfaite naturellement, puisqu'il ne passait pas assez de lumière ou qu'elle était trop blanche; alors ici elle donnait du bleu qui est actif.

C'est donc par le tâtonnement que l'on peut obtenir des résultats parfaits. Mais, une fois obtenus, on pourra fabriquer des verres qui donneront toujours de bonnes photographies. Ce procédé, que j'ai découvert il y a plusieurs années, est plus certain et moins compliqué que celui proposé par M. Lippmann, puisqu'il suffira de mettre un verre de couleur et d'épaisseur convenable devant l'objectif ou devant le trou d'une chambre noire, comme je l'ai proposé il y a quelque temps et a été fait depuis.

Je n'ai pas compris que M. Lippmann dise qu'une glace verte ne laisse plus passer de bleu, puisque le vert est composé de jaune et de bleu. En effet, le verre vert arrête peu la lumière.

La théorie de l'action d'un verre de couleur orangée est bien simple, le bleu, comme la lumière blanche, venant en noir, le jaune venant en gris et le rouge en blanc sur l'image négative, et alors l'inverse se produit sur l'image positive.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Appareil pour congeler à l'abri de l'air et de l'humidité ; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 32, p. 236). — Un tube à entonnoir cylindrique peut être hermétiquement bouché au moyen d'une bague de caoutchouc par un couvercle tubulé. La

tubulure supérieure reçoit un petit tube desséchant, et l'orifice de celui-ci peut être clos à volonté par une pince à vis; l'extrémité inférieure de l'appareil se relie avec un tube à robinet. A l'endroit où la partie évasée de l'entonnoir se joint à la douille est un petit cône de platine dont la pointe est percée, de manière à séparer les solides des liquides. L'entonnoir se dispose dans une sorte d'entonnoir plus grand, que l'on emplit d'un mélange réfrigérant; après congélation, ouvrant les robinets, on sépare les parties liquide et solide. On comprend d'après cela le jeu de l'appareil; en voir du reste la figure et les détails dans le mémoire original. L. B.

Appareil pour les sublimations; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. 22, p. 238). — Sur un trépied, on dispose une platine en métal poli percée d'un trou central; cette platine est refroidie continuellement par un courant d'eau qui circule au-dessous d'elle. On bouche le trou au moyen d'un petit creuset en platine ou en cuivre renfermant la matière à sublimer, et on recouvre le tout d'une capsule en verre plate. Si l'on chauffe alors le creuset au moyen d'une veilleuse, on voit la substance se déposer presque exclusivement sur la platine horizontale. L'opération est très rapide; les cristaux sont bien formés et s'enlèvent aisément. De plus, il est facile de faire des sublimations fractionnées.

On peut remplacer la platine dont il vient d'être question par une simple assiette en porcelaine percée d'un trou. On refroidit alors celle-ci en la faisant reposer sur des rondelles de carton d'amiante qu'on a soin de maintenir humectées d'eau froide. L. B.

Appareil pour maintenir la pression constante lors des distillations sous pression réduite; W. H. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 689). — Un vide partiel étant fait dans un flacon qui communique avec l'appareil distillatoire, la pression est mesurée par un baromètre à cuvette. Le tube barométrique, au lieu d'être soudé à sa partie supérieure, est fermé par un bouchon de caoutchouc que traverse une tige métallique susceptible d'être enfoncée plus ou moins. Un courant électrique, entrant par le mercure de la cuvette, peut sortir par cette tige, et se trouve fermé aussitôt que le mercure atteint celle-ci. Le courant actionne alors un électro-aimant qui ouvre une soupape, laquelle permet la rentrée de l'air dans l'appareil. On a donc le moyen de distiller sous une pression réduite, maintenue automatiquement constante. La soupape doit très bien fermer et avoir une masse suffisante. Voir, pour les détails et les figures, le mémoire original. L. B.

Sur l'expression mathématique de la vitesse de réduction des solutions alcalines de cuivre (II); F. URECH (*D. ch. G.*, t. 22, p. 318). — Complément d'une note antérieure sur le même sujet (*Ibid.*, t. 17, p. 495). Celle-ci n'ayant pas été extraite dans le *Bulletin*, nous nous bornons à mentionner le titre.

L. B.

Recherches sur les propriétés physiques des liquides :

Sur les points d'ébullition et sur les volumes spécifiques des éthers (oxydes alcooliques) des alcools normaux appartenant à la série grasse ; P. DOBRINER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 1).

Sur les volumes spécifiques des iodures alcooliques normaux ; P. DOBRINER (*Ibid.*, p. 23).

Points d'ébullition et volumes spécifiques de quelques phénols et éthers de phénols ; J. PLINETTE (*Ibid.*, p. 32).

Remarques sur les communications précédentes ; W. LOSSEN (*Ibid.*, p. 61-103).

Les trois premiers mémoires sont des recueils de tableaux de constantes physiques ; le dernier est consacré à la comparaison des résultats obtenus dans les diverses séries. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur aux mémoires originaux.

L. B.

Sur la chaleur de dissolution des substances, sur sa portée relativement à l'explication de la chaleur de neutralisation et sur la théorie de l'affinité résiduelle ; S.-U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 365).

Les principes de la thermochimie ; S.-U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 14). — Voir dans l'original ces deux mémoires assez difficiles à résumer.

L. B.

Sur l'électrolyse par des courants alternatifs ; E. DRECHSEL [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 75]. — L'auteur fait une réclamation de priorité à propos d'un travail de MM. Manœuvrier et Chappuis sur l'électrolyse par les courants alternatifs des machines dynamo-électriques (*C. R.*, 18 juin 1888). Les faits donnés comme nouveaux dans ce mémoire ont déjà été

publiés par lui en 1884 [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 30, p. 229], et en partie par de La Rive en 1837.

Il se plaint qu'une réclamation adressée à l'Académie des sciences soit restée sans réponse, et que les deux mémoires des mêmes auteurs, dont la publication a suivi sa lettre, fassent mention des travaux de de La Rive et de Bertin sur le même sujet, mais ne tiennent pas compte des siens.

Il affirme que la plupart des faits annoncés par MM. Manceuvrier et Chappuis ont déjà été publiés par lui et par l'un de ses élèves, M. B. Gerdes [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 30, p. 378; t. 32, p. 476; t. 33, p. 257; t. 33, p. 229; t. 34, p. 135; t. 35, p. 65].

MM. Manceuvrier et Chappuis ont écrit leur troisième mémoire sur les détonations qui se produisent spontanément dans l'électrolyse de l'eau par les courants alternatifs. Il s'y trouve que ces explosions sont dues à l'incandescence des électrodes et qu'elles peuvent être évitées en mettant ces électrodes en contact permanent avec le liquide. L'auteur a déjà démontré que ces détonations sont dues à des étincelles d'ouverture du courant. Il a électrolysé avec des feuilles minces de métal de Wood, et tandis que la partie en dehors du liquide était fondue, celle qui se trouvait immergée ne présentait pas trace de fusion; elle ne pouvait donc pas être incandescente.

Quant aux explosions, elles se produisent toujours si la surface des électrodes est faible et le courant très puissant. Dans ces conditions, les gaz se dégagent en grande quantité sur les électrodes; ils se réunissent en formant une grosse bulle qui, pour un moment, isole le liquide de l'électrode. Alors a lieu l'étincelle d'extracourant, et le gaz tonnant fait explosion. C'est ce qui fait que, sur ces électrodes, la quantité de gaz qui se dégage hors du liquide est presque nulle.

L. BV.

Recherches sur la position des atomes dans l'espace. Sur les acides fumarique et maléique; J. WISLICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 346, p. 53 à 96). — Dans un mémoire publié à Leipzig et dont un extrait a paru dans les *Berichte de Berlin* (t. 30, p. 448), sur la position relative des atomes dans les molécules organiques, l'auteur a développé une théorie avec laquelle deux faits relatifs aux acides fumarique et maléique se trouvent en désaccord. C'est d'abord la transformation de l'acide maléique en acide fumarique par l'action du brome, puis la production d'acide dibromofumarique par fixation du brome sur l'acide acétylène-dicarbonique.

L'auteur a constaté que l'acide fumarique prend naissance, en effet, lorsqu'on traite l'acide maléique par le brome en présence de l'eau ; seulement, contrairement à ce qu'a annoncé M. Petri, ce n'est pas le seul produit formé, et il y a production en même temps d'acide bromhydrique et d'acide bromofumarique. Voici donc comment peut s'expliquer l'action du brome : la fixation de Br^2 sur l'acide maléique fournit l'acide isodibromosuccinique qui, sous l'influence de la chaleur de la réaction et de l'eau, se scinde partiellement en acide bromofumarique et HBr libre ; ce dernier s'unit à l'acide maléique encore non modifié pour donner l'acide monobromosuccinique qui se scinde de nouveau en HBr et, par transposition moléculaire, en acide fumarique.

L'action du brome en présence de l'eau sur l'acide acétylène-dicarbonique $\begin{array}{c} \text{C.COOH} \\ | \\ \text{C.COOH} \end{array}$ devrait donner l'acide dibromomaléique

$\begin{array}{c} \text{BrC.COOH} \\ || \\ \text{BrC.COOH} \end{array}$ et non l'acide dibromofumarique $\begin{array}{c} \text{HOCO.CBr} \\ || \\ \text{BrC.COOH} \end{array}$ qui

se forme réellement. Mais, en fait, la réaction est plus complexe et donne naissance à des produits secondaires qui en permettent l'explication. Ces produits sont l'acide monobromofumarique et l'acide bromhydrique ; des quantités notables de CO^2 et d'acide oxalique ; des traces d'acides mono- et dibromomaléique, et peut-être d'acide tribromosuccinique. La production d'acide bromhydrique doit avoir pour effet de convertir une partie de l'acide acétylène-dicarbonique en acide bromomaléique et ultérieurement en acide bromofumarique. Mais ces derniers acides peuvent avec le brome donner l'acide tribromosuccinique dédoublable en HBr et acide dibromomaléique, dont la quantité est d'autant plus forte qu'il y a plus d'eau en présence.

La grande quantité d'acide bromhydrique observée dans cette réaction tient, au début, à l'oxydation de l'acide acétylénecarbonique (CO^2 et acide oxalique) par l'action du brome en présence de l'eau.

Voici la solubilité à 16° dans cent parties d'eau des sels de baryum, des acides maléiques et fumariques bromés :

	Parties.
Bromofumarate.....	3.67
Bromomaléate.....	1.74
Dibromofumarate.....	59.52
Dibromomaléate.....	5.57

Ces sels ont servi, dans la plupart des cas, à séparer ces acides les uns des autres.

L'action de la chaleur sur l'acide malique, qui produit les acides maléique et fumarique, a été étudiée entre 145° et 230°, température à laquelle l'acide fumarique lui-même se transforme en acide maléique. Voici quelques-uns des résultats observés :

	Pour 100 parties d'acide malique.	
	Acide fumarique.	Acide maléique.
A 145°	91.48	"
160°	90.37	4.06
180-185°	86.01	8.30
200°	82.76	9.75
205-210°	78.25	15.88
220°	68.62	24.38
230° (1)	49.12	38.59

ED. W.

Sur le poids moléculaire de l'iode dans ses solutions; M. LÖEB (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 805). — On sait que certains liquides dissolvent l'iode avec une coloration rouge-brun, tandis que d'autres prennent, dans les mêmes circonstances, une belle nuance violette, semblable à celle de la vapeur d'iode; ce fait permet de présumer que, dans le second cas, la molécule d'iode est moins condensée que dans le premier. Il était intéressant de mesurer le poids moléculaire de l'iode en solution; l'auteur a choisi celles dans l'éther, d'une part, et dans le sulfure de carbone, de l'autre, à cause de la netteté des deux genres de coloration. Ces deux liquides n'étant pas congelables, la méthode cryoscopique fait défaut; mais l'auteur s'est servi d'un procédé manométrique différentiel, dû à M. Raoult.

Deux fioles hermétiquement closes et parfaitement vides d'air communiquent par un tube capillaire recourbé en forme d'U à branches très serrées et renfermant un liquide coloré pour servi d'index. Les deux fioles contiennent chacune, dans un ampoule scellée, un poids connu de liquide volatil, pur pour une des fioles, chargé d'un poids connu d'iode, par exemple, pour l'autre. On plonge les deux fioles dans un même bain de température connue, et on brise les ampoules en secouant légèrement l'appareil. Le liquide servant d'index s'abaisse plus dans la branche correspondant au corps dissous que dans celle relative au dissolvant pur. Soit e la différence de pression en millimètres de mercure ainsi observée, f la tension maxima du dissolvant pur, a le poids du dissolvant intro-

(1) Carbonisation partielle.

duit dans l'ampoule, b celui du corps dissous dans a grammes du dissolvant, et d le poids de 1 centimètre cube de vapeur de celui-ci à 0° et 760 millimètres. Si V est le volume de la fiole, on voit, que, après vaporisation partielle, le dissolvant restant à l'état liquide n'est plus a , mais

$$a - \frac{Vd(f-e)}{760(1+\alpha t)}.$$

Le rapport pondéral des corps dissous au dissolvant est donc :

$$r = \frac{b}{a - \frac{Vd(f-e)}{760(1+\alpha t)}}.$$

Or, M. Raoult a fait voir que si M est le poids moléculaire du dissolvant, on a pour X , celui du corps dissous :

$$X = Mr \frac{f-e}{e}.$$

L'auteur a d'abord appliqué cette méthode à la détermination du poids moléculaire de la naphthaline en solution dans l'éther ou le sulfure de carbone ; il a trouvé très sensiblement le chiffre normal $C^{10}H^8$. Opérant alors sur l'iode, il trouve I^4 pour les solutions éthérées, et pour les solutions sulfocarboniques un nombre entre I^3 et I^3 , peu éloigné de $I^{2.5}$.

L. B.

Sur la densité de vapeur de l'acide fluorhydrique;
T. E. THORPE et **F. J. HAMBLY** (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 765). — Au moyen d'un grand ballon à robinet, tout en platine, les auteurs ont pu prendre, par la méthode de Dumas, la densité de vapeur de l'acide fluorhydrique parfaitement anhydre; ils ont trouvé des nombres variant de 51,19 à 26°,4 jusqu'à 20,58 à 88°,3. L'acide fluorhydrique présente donc une condensation anormale, sans doute, H^2F^{12} , à des températures voisines de son point d'ébullition. Le phénomène, tout à fait comparable à celui qu'on observe avec l'acide acétique, avait déjà été signalé par Gore (*Phil. Trans.*, 1869, p. 173), et par M. Mallet (*Amer. chem. J.*, t. 3, p. 189).

L. B.

Sur le pouvoir rotatoire des dérivés de la benzine;
J. LEWKOWITCH (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 781). — L'auteur a émis cette idée (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1567; *Bull.*, t. 41, p. 525) que, si l'on admet pour la benzine la formule prismatique, dans un dérivé trisubstitué $C^6H^3A_1B_2C_3$, le carbone 5 est asymé-

trique et qu'on pourrait avoir un corps optiquement actif. Il a étudié quatre corps de cette espèce et les a trouvés inactifs :

Acide β -m.-homosalicylique	$C^6H^3(CH^3)_1(CO^2H)_2(OH)_3$
— β -o.-homo-m.-hydroxybenzoïque...	$C^6H^3(OH)_1(CH^3)_2(CO^2H)_3$
— méthoxytoluïque.....	$C^6H^3(OCH^3)_1(CH^3)_2(CO^2H)_3$
— α -nitro-o-toluïque.....	$C^6H^3(AzO^2)_1(CH^3)_2(CO^2H)_3$

Ces corps pouvant être inactifs par compensation (racémiques), l'auteur a cherché sans succès à les dédoubler en corps droit et gauche par la méthode des sels cinchoniques. D'autre part, on ne réussit pas d'avantage à les dédoubler par les moisissures, à cause des propriétés antiseptiques des matières étudiées.

L. B.

Sur la solubilité des composés organiques isomériques, sur celle des mélanges de nitrates de sodium et de potassium et sur la relation entre la solubilité et la fusibilité; Th. CARNELLEY et A. THOMSON (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 782-802). — Le présent mémoire a pour but de confirmer les vues émises par l'un des auteurs (*Phil. mag.*, 5^e s., t. 13, p. 180) et vérifiées par M. Tilden (*Phil. Trans.*, 1884, 1^{re} part., p. 23). — La solubilité et la fusibilité sont étroitement liées : de deux ou plusieurs corps isomériques, le plus soluble est le plus fusible, et c'est celui dont la constitution est le moins symétrique.

Les auteurs décrivent d'abord un agitateur automatique pour secouer les flacons où se trouvent le dissolvant et le corps dont on veut mesurer la solubilité. Les flacons sont attachés sur un arbre horizontal tournant dans une cuve pleine d'eau, dont la température est maintenue constante par un régulateur.

Le mémoire ne peut être résumé ici que très brièvement ; nous renvoyons au mémoire original pour les tableaux et diagrammes qu'il renferme.

1. 1^o *Détermination de la solubilité des nitranilines 1 : 3 et 1 : 4.* — Ces deux corps fondent respectivement à 114° et à 147°. Le tableau I donne les solubilités respectives à 20° dans l'eau, divers alcools, l'éther, la benzine, et ses homologues, le chloroforme, le chlorure de carbone, le sulfure de carbone. La métanitraniiline, plus fusible, est constamment plus soluble que la paranitraniiline.

2^o *Détermination de la solubilité dans l'eau des mélanges de nitrates de sodium et de potassium.* — Ces données, ainsi que les fusibilités, sont contenues dans le tableau II et les diagrammes. Il

est à remarquer que, tandis que la fusibilité maxima a lieu pour un mélange équimoléculaire, le maximum de solubilité apparaît pour le mélange $3\text{NaAzO}^3 + \text{KAzO}^3$.

II. Relation entre la solubilité et la fusibilité des composés organiques isomériques.— Les auteurs discutent et vérifient, par un grand nombre d'exemples, soit personnels, soit empruntés à des travaux antérieurs, les lois suivantes :

1° Pour toute série de composés organiques isomériques, l'ordre des solubilités est le même que celui des fusibilités;

2° Si les corps comparés sont des acides, les sels les plus solubles sont ceux des acides les plus fusibles.

La relation entre la solubilité et la fusibilité n'est pas du reste particulière aux corps organiques, elle est générale.

III. Influence de la nature du dissolvant. — Les tableaux montrent les lois suivantes :

3° Pour toute série de composés isomériques, l'ordre de solubilité est le même, quel que soit le dissolvant employé.

4° Le rapport des solubilités de deux corps isomères dans un liquide reste sensiblement constant, quel que soit celui-ci.

L. B.

Sur la combustion; Chas. LÜDEKING (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 122-128). — Lorsqu'on introduit la boucle d'un fil de platine munie d'anhydride titanique et de carbonate de sodium dans une flamme réductrice (bougie, paraffine, pétrole, alcool), on obtient la combinaison caractéristique rouge $3\text{Ti}^3\text{Az}^2 \cdot \text{Ti}(\text{CAz})^2$ qui se forme aussi lorsqu'on porte à une haute température un mélange de TiO^3 et de charbon dans une atmosphère d'azote. Il y a donc dans ces deux cas formation de cyanogène par union directe de l'azote et du carbone. On admet généralement que ces deux éléments ne peuvent s'unir directement, opinion appuyée par les données thermochimiques. M. Morren a pourtant observé cette combinaison dans l'arc voltaïque éclatant entre des pôles de charbon dans une atmosphère d'azote. A l'aide de la combinaison titanique ci-dessus, l'auteur a pu constater qu'il se forme du cyanogène dans les combustions des flammes réductrices à l'air. Comme on pourrait objecter que toutes ces flammes peuvent renfermer des combinaisons azotées, l'auteur a opéré avec la flamme du méthane parfaitement pur dans une atmosphère exempte d'azote, et a obtenu le même résultat. Ainsi l'azote prend part à la combustion des matières carbonées dans l'air. Le cyanogène, composé endothermique, est donc formé en même temps qu'un excès

considérable de composés exothermiques. L'auteur admet que dans ces cas ce ne sont pas les molécules qui entrent en action, mais les atomes. Si l'on envisage la molécule de carbone dissociée, dissociation qui exige $39^{\text{cal}},2$, d'après M. Thomsen, la combinaison des atomes dissociés avec l'azote devient exothermique (environ $9^{\text{cal}},0$).

ED. W.

ERRATUM

Dans l'*Essai sur les équivalents des corps simples* de M. Delauney, la formule (p. 34, t. I, 3^e série) a été mal transcrite. Il faut lire :

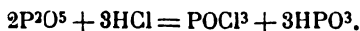
$$\frac{N}{3} \sqrt{5^2 - n^2} \text{ au lieu de } \frac{N}{3} \sqrt{S^2 n^2}.$$

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques réactions des acides halogénés; G.-H. BAILEY et G. J. FOWLER (*Chem. Soc.*, t. 58, p. 755).

— Lorsqu'on cherche à dessécher l'acide chlorhydrique par l'anhydride phosphorique, on remarque que le gaz est absorbé lentement; cette action est-elle d'ordre chimique ou simplement d'ordre physique? Les auteurs ont fait agir, pendant plusieurs semaines, l'anhydride phosphorique sur divers gaz; il n'y a eu aucune absorption avec l'oxygène, l'hydrogène, l'anhydride sulfureux, l'anhydride carbonique, le chlore et l'acide sulfhydrique.

Au contraire, avec l'acide chlorhydrique, on remarque une absorption lente d'abord, puis qui s'accélère ensuite, passe par un maximum de vitesse, décroît, puis cesse enfin. En opérant dans un ballon distillatoire, les auteurs ont pu vérifier qu'il se fait du chlorure de phosphoryle volatil et de l'acide métaphosphorique :



L'acide bromhydrique réagit dans le même sens que l'acide chlorhydrique, mais plus lentement. Quant à l'acide iodhydrique, il ne réagit point.

Les auteurs étudient ensuite l'action de l'acide chlorhydrique sur le mercure en présence de l'oxygène : le mélange gazeux étant en excès, après 3 semaines d'exposition à la lumière diffuse, le ballon

étant fréquemment agité, on ne trouve plus que de l'hydrogène à la place de l'acide chlorhydrique; le chlore est passé à l'état d'oxychlorure mercurique. L'oxygène accélère la réaction, l'azote ou un excès d'acide chlorhydrique la retarde.

L'acide bromhydrique agit comme l'acide chlorhydrique; quant à l'acide iodhydrique, on sait qu'il attaque directement le mercure en donnant des iodures mercurieux ou mercurique. L. B.

Recherches sur les combinaisons du soufre; H.

REBS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 240, p. 356 à 382). — **PERSULFURE D'HYDROGÈNE.** — On peut concevoir qu'il existe des persulfures d'hydrogène correspondant à chacun des 4 polysulfures alcalins. C'est ce que l'auteur a cherché à vérifier expérimentalement en partant de ces polysulfures purs, exempts d'hyposulfites. Pour obtenir ces polysulfures, on a d'abord préparé le monosulfure (de sodium ou de potassium) en partant d'une solution alcoolique titrée d'alcali, puis chauffant la solution du sulfure, en tube scellé, avec les quantités de soufre correspondant au polysulfure à obtenir. La préparation du bi- et du trisulfure de sodium donne lieu à une cristallisation, mais non celle du tétra- et du pentasulfure. Ces solutions ont été distillées dans un courant d'hydrogène, le résidu dissous dans l'eau et cette solution versée dans de l'acide chlorhydrique étendu de 3 volumes d'eau et refroidi à 0°. Pour analyser le persulfure se séparant à l'état oléagineux de l'émulsion produite, on l'a décomposé dans un tube en déterminant le poids de H^2S formé et le poids du soufre restant. Les rapports observés dans les différents cas entre H^2S et S ont été trouvés

Pour	Na^2S^5	Na^2S^4	Na^2S^3	Na^2S^2
	1 : 4,6	1 : 4,6	1 : 4,4	1 : 4,7

c'est-à-dire des rapports voisins de H^2S à S^4 , soit H^2S^5 , quel que soit le polysulfure employé. Les polysulfures de potassium ont conduit au même résultat. Le rapport de H^2S à S variait de 1 : 3,8 à 1 : 4,4; même résultat encore pour les polysulfures de baryum. La formation de H^2S^3 pour les polysulfures inférieurs à Na^2S^5 a lieu avec dégagement de H^2S .

Le persulfure d'hydrogène préparé par l'auteur avait pour densité 1,71 à 15°. Sec, il ne se décompose que lentement en tubes scellés; cette décomposition est rapide en présence de l'eau.

SULFURES DE PHOSPHORE. — M. Ramme a obtenu les sulfures P^2S^5 , PS^3 et P^4S^3 en chauffant le phosphore et le soufre, dans les proportions voulues, avec du sulfure de carbone en tubes scellés;

mais il n'a pu obtenir ainsi le trisulfure. L'auteur a cherché à obtenir celui-ci en chauffant le phosphore et le soufre d'après le procédé de M. Kekulé, dans les rapports P^2 à S^3 , puis, traitant le produit par le sulfure de carbone dans un appareil à épuisement, il a obtenu ainsi une série de cristallisations, mais aucune ne conduisait à la formule P^2S^3 ; les dernières portions avaient une composition voisine de PS^2 (ou P^3S^6); les premières renfermaient un excès de soufre sur P^2S^3 , et les suivantes se rapprochaient de PS . L'auteur a cherché alors à obtenir ce dernier en épuisant par le sulfure de carbone le produit de la fusion de $1P$ et $1S$. Les portions dissoutes en premier lieu paraissent renfermer P^4S^3 ; les portions les moins solubles répondaient sensiblement à la formule P^2S^3 .

SUR LES ALCOYLOSULFATES DE BARYUM. — A.-H. Church a signalé, en 1856, certaines différences entre les sulfométhylates de baryum β et α obtenus en saturant l'acide méthylsulfurique résultant de la décomposition du sulfate méthylique neutre par l'eau ou bien l'acide méthylsulfurique contenu dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique. Une comparaison attentive de ces sels a montré qu'il n'y avait pas de distinction à établir entre ces sels, α et β . Il en est ainsi également pour les sulfovinates de baryum obtenus dans les mêmes circonstances.

SUR L'ANHYDRIDE SULFURIQUE. — M. Marignac ainsi que M. Schultz-Sellack ont admis qu'il existe deux modifications de l'anhydride sulfurique, opinion qui a été combattue par M. R. Weber, d'après lequel la modification que peut subir ce corps est due uniquement à l'absorption d'un peu d'eau; il n'existe d'après lui qu'un anhydride, celui bouillant à $46^{\circ},2$ et fondant à $14^{\circ},8$. C'est aussi la conclusion à laquelle est arrivée l'auteur, qui a pu conserver pendant deux ans, sans modification, l'anhydride SO^3 fusible à $14^{\circ},6$.

ED. W.

Sur le fluorure de sulfophosphoryle; T. - E. THORPE et J.-W. RODGER (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 766).

— Le meilleur mode de préparation consiste à chauffer dans un tube de plomb un mélange de fluorure de plomb en excès, de soufre et de phosphore. Le fluorure de sulfophosphoryle PSF^{13} est un gaz incolore, liquéfiable dans l'appareil Cailletet, spontanément inflammable à l'air avec une flamme jaune verdâtre pâle, bordée de bleu. Il se dissout lentement dans l'eau; il est assez soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool ou la benzine. Il n'attaque pas le mercure. La chaleur ou l'étincelle électrique le décompose assez aisément avec dépôt de soufre. Il est absorbé par l'anhydride

plombique, et s'unit à l'ammoniaque pour donner une matière blanche. Cette étude sera continuée.

L. B.

Recherches sur le silicium et le bore; L. GAT-TERMANN (*D. ch. G.*, t. 33, p. 186). — Pour préparer ces métalloïdes et leurs dérivés, l'auteur substitue le magnésium au sodium comme agent de réduction; on peut alors partir des matières premières peu coûteuses, le sable quartzeux ou l'acide borique, au lieu d'employer les fluosilicate et fluoborate potassiques.

I. *Silicium et siliciure de magnésium*. — Si l'on chauffe au bec Bunsen un mélange de sable et de poudre de magnésium, la silice est réduite avec incandescence, et, suivant les proportions, il se fait soit du silicium, soit du siliciure de magnésium. Si, au lieu de sable, on emploie de la silice chimique ou du tripoli, la réaction est plus violente encore. On a donc un moyen très commode de faire diverses préparations ou expériences de cours relativement au silicium et à quelques-uns de ses dérivés.

Ainsi, si l'on chauffe 1 gramme de sable finement pulvérisé et bien sec avec 1^{er},5 de magnésium en poudre ($\text{SiO}_2 + 4\text{Mg}$), on obtient une masse bleuâtre, frittée, qui, au contact de l'acide chlorhydrique concentré, fournit du gaz siliciure d'hydrogène spontanément inflammable: le résidu est l'oxyde de silicium de Genther (1).

Si l'on veut préparer du silicium, ou plutôt un mélange de ce métalloïde avec de la silice et de la magnésie, corps inertes, on procède de la même manière, mais en mettant un grand excès de silice. On fait un mélange intime de 4 parties de sable finement pulvérisé et bien sec avec une partie de magnésium en poudre; on chauffe cette matière à la lampe d'émailleur dans des tubes d'essai à parois un peu épaisses. Lorsque toute la masse a été portée au rouge vif, on laisse refroidir et on pulvérise la substance gris bleuâtre, à peine frittée, qui remplit le tube. C'est cette matière qui va nous servir à préparer aisément, sans purification préalable, divers composés du silicium.

Ainsi, il suffit de la chauffer dans un creuset à couvercle luté, avec de la grenaille de zinc, en ayant soin de ne pas atteindre la température d'ébullition de ce métal, puis de dissoudre le culot dans l'acide chlorhydrique étendu, pour recueillir de belles aiguilles de silicium cristallisé.

II. *Chlorure de silicium*. — On place de la matière dans un

(1) Ajoutons qu'une observation semblable avait été faite par M. A. Mermet. (*Bull.*, t. 47, p. 307.)

(N. de la R.)

tube à analyse organique, et on chauffe celui-ci sur une grille à gaz, en faisant passer un courant de chlore, bien sec. Il se fait du chlorure de silicium qu'on recueille dans un tube de Peligot bien refroidi.

Il faut avoir grand soin, pour réussir, de ne pas atteindre le rouge sombre : en effet, la matière renfermant de la magnésie, celle-ci, chauffée au rouge dans le chlore, fournit du chlorure de magnésium et de l'oxygène, lequel brûle le silicium à l'état de silice ; on n'obtiendrait donc pas alors de chlorure de silicium.

On rectifie le chlorure en présence du mercure, de manière à retenir l'excès de chlore, et on recueille ce qui passe à 58-60°, c'est-à-dire presque tout : c'est du chlorure silicique pur. Les rendements sont très bons : jusqu'à 300 grammes de SiCl_4 pur pour 100 grammes de magnésium.

III. *Bromure de silicium*. — On dispose de même la matière première dans un tube à combustion et on fait passer sur celle-ci chauffée de la vapeur de brome. Le mieux est d'employer une petite cornue tubulée ou un petit ballon distillatoire, qu'on réunit au tube par un joint d'amiante au lieu de bouchon ; on chauffe ce vase à 100° et on y fait arriver le brome goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à brome. On a soin de chauffer de temps en temps le col du vase, de façon que le brome ne s'y condense pas. On voit se condenser dans le récipient un liquide brun-rouge, mélange de brome et de bromure silicique. On extrait ce dernier par distillation fractionnée et on rectifie une seconde fois, après avoir agité avec du mercure ; on a ainsi SiBr_4 pur, bouillant à 153-154°. Le rendement est moins bon que pour le chlorure de silicium. Il est préférable d'opérer avec l'acide bromhydrique plutôt qu'avec le brome, comme on verra plus loin à l'article silicibromoforme.

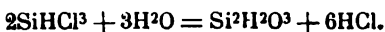
IV. *Iodure (tétra) de silicium*. — On procède comme pour le bromure ; seulement, comme l'iodure est peu soluble, on n'a pas besoin de récipient. Il suffit que le tube à combustion dépasse la grille de 20 centimètres environ ; l'iodure solide se sublime dans cette partie froide, en même temps que de l'iode. Pour le purifier, on dissout la matière dans le sulfure de carbone bien sec, on décolore la solution par agitation avec du mercure, et l'on distille à la température la plus basse possible, dans un courant d'anhydride carbonique. L'iodure pur reste sous forme de beaux cristaux incolores, qui s'altèrent à la longue en se liquéfiant et donnant de l'iode.

V. *Silicichloroforme*. — La matière première riche en silicium doit donner, lorsqu'on la calcine dans un courant de gaz chlorhydrique, un mélange de SiCl_4 et de SiHCl_3 ; il y a cependant une

précaution essentielle à prendre. Comme elle renferme de la magnésie, celle-ci donnerait par l'acide chlorhydrique de l'eau qui décomposerait le silicichloroforme. Il faut donc, après avoir finement pulvérisé la matière première, la traiter par l'acide chlorhydrique étendu, puis laver soigneusement et sécher parfaitement. Il reste un mélange de silicium et de silice dont on remplit un petit tube à combustion muni d'un récipient très fortement refroidi. On fait d'abord passer un courant d'hydrogène sec, on chauffe, et on introduit un courant de gaz chlorhydrique parfaitement sec. Le récipient se remplit alors d'un mélange de chlorure et de chlorhydrate siliciques, formant un liquide incolore très mobile; les deux substances sont séparées par distillation fractionnée. Pour cela, on doit chauffer le ballon au moyen d'un vase plein d'eau chaude et avoir un réfrigérant assez long, à cause de l'inflammabilité du silicichloroforme; la distillation doit être conduite très doucement. La plus grande partie passe entre 35 et 40°, et à la seconde distillation on a le corps pur, bouillant à 35-37°. Le rendement est de 15 grammes de SiHCl_3 pur pour 10 grammes de magnésium.

Le silicichloroforme est extrêmement inflammable; à l'air, il brûle à l'approche d'un corps même peu chaud. Pour le montrer dans un cours, il suffit de verser quelques gouttes du liquide dans une éprouvette, d'agiter un peu et d'approcher un agitateur chauffé au-dessous du rouge; il y a détonation avec une flamme très vive et dépôt de silice sur les parois.

VI. *Anhydride siliciformique*. — Lors de la préparation précédente, on recueille dans un flacon plein d'eau glacée les vapeurs qui ne se sont pas condensées dans le récipient; il se fait un dépôt blanc constitué par de l'anhydride siliciformique suivant l'équation



Il convient que le tube adducteur ne plonge pas dans l'eau et qu'on agite de temps en temps. La substance est recueillie sur un filtre, lavée soigneusement à l'eau glacée, à l'alcool, puis à l'éther, et séchée à froid dans le vide. On obtient ainsi, pour 10 grammes de magnésium, 12 grammes de SiHCl_3 pur et 7 à 8 grammes de $\text{Si}^2\text{H}_2\text{O}_3$. L'auteur a fait une analyse de ce produit en traitant celui-ci par l'ammoniaque, évaporant et pesant la silice.

Il pense que les vapeurs non condensées de la préparation de SiHCl_3 renferment autre chose que ce chloroforme, car, en les recueillant dans de l'alcool, il n'a recueilli que des traces de siliciformiate triéthylique.

VII. *Silicibromoforme*. — Ce corps n'avait été préparé qu'à

l'état impur par Wöhler et Buff; on l'obtient aisément à l'état de pureté en chauffant la matière première riche en silicium, bien débarrassée de magnésie, au sein d'un courant de gaz acide bromhydrique bien sec. On procède d'ailleurs comme pour le silicichloroforme. Un liquide dense, un peu rougeâtre, vient se rassembler dans le récipient. A la distillation, on sépare deux fractions principales, l'une bouillant à 110-120°, l'autre au-dessus de 140°; et à la seconde distillation, on a deux portions principales, l'une prédominante, formée par du bromure de silicium, bouillant à 115-117°; l'autre par du silicibromoforme, bouillant vers 153°. Il est à remarquer que le rendement en bromure de silicium est meilleur que lorsqu'on opère au moyen du brome.

Le silicibromoforme a pour densité 2,7 environ. Il s'enflamme spontanément à l'air, à la façon du zinc-éthyle. Il fournit, au contact de l'eau glacée, de l'anhydride siliciformique.

L'auteur fera connaître ultérieurement divers dérivés nouveaux qu'il étudie. Ainsi, le chlorure de silicium donne, au contact de l'ammoniaque, un corps blanc, infusible, SiAz^2H^2 [soit *imide ortho-silicique* $\text{Si}(\text{AzH})^2$, soit *silicicyanamide* $\text{Az}\equiv\text{Si}-\text{AzH}^2$]; par l'action du silicichloroforme sur l'ammoniaque, il espère arriver à l'acide *silicicyanhydrique* SiAzH . Ayant essayé de faire par le silicichloroforme, la benzine chlorée et le sodium un triphénylsilicométhane $\text{SiH}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$, il n'a obtenu que le mélange $3\text{Si}(\text{C}^6\text{H}^5)^4 + \text{SiH}^4$.

VIII. *Bore*. — Ce métalloïde s'obtient à la façon du silicium, en réduisant par le magnésium soit l'anhydride borique, soit, ce qui vaut mieux, le borax. Il faut chauffer plus fort que pour la silice, et la réaction est moins vive. Le mieux est de chauffer dans un creuset de Hesse un mélange de 1 partie de poudre de magnésium avec 1 partie de borax pulvérisé parfaitement anhydre, qu'on recouvre d'une couche de borax seul. On lute le couvercle et on chauffe au charbon, sans recharger le fourneau. Après refroidissement, on trouve une masse frittée brunâtre, qu'on pulvérise, qu'on épuise par l'eau chaude, puis qu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré pour enlever la magnésie. Il reste du bore amorphe en poudre grisâtre, mélangé d'un peu d'azoture de bore, de borures de magnésium, etc. Ce corps est séché au bain-marie; il va nous servir de matière première. Ainsi, chauffé fortement avec de l'aluminium dans un creuset de charbon, il fournit du bore graphitoïde en belles lamelles (et un peu de bore adamantin).

IX. *Chlorure de bore*. — Le bore brut (exempt de magnésie) dont on vient de parler est placé dans un tube à combustion et chauffé doucement, d'abord dans un courant d'hydrogène, puis dans

un courant de chlore. Il faut refroidir très fortement le récipient, lequel se remplit d'un liquide verdâtre. On agite celui-ci avec du mercure jusqu'à décoloration, tout en refroidissant constamment, et on distille en se servant comme cornue du tube même de Peligot ayant servi de récipient, et comme récipient d'un matras d'essayeuse fortement refroidi. La chaleur de la main suffit pour produire la distillation; on arrive à n'avoir pas trop de pertes (rendement : 15 grammes BoCl_3 au plus pour 8 grammes de magnésium).

L'auteur décrira ultérieurement certains dérivés organiques du bore, voisins du bore-phényle. Il parlera aussi du bromure de bore et de l'iodure de bore (espèce nouvelle). Il essaye de produire un bore pur, cristallisé, par la dissociation du chlorure à très haute température.

On peut employer le magnésium pour réduire beaucoup d'oxydes métalliques : oxydes ferrique et chromique, anhydrides titanique et vanadique, alumine et même chaux.

L. B.

Sur le sulfocyanate de thionyle et sur le chlorosulfocyanate mercurique; G. C. MAC-MURTRY (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 48 et 50). — Le chlorure de thionyle réagit violemment à froid sur le sulfocyanate mercurique; moins vivement, mais de la même manière, sur les sulfocyanates de plomb ou d'argent. Il se fait du *sulfocyanate de thionyle* $\text{SO}(\text{SCAz})_2$ et un chlorure métallique.

Pour préparer le sulfocyanate de thionyle, le mieux est de diluer le chlorure de thionyle dans le sulfure de carbone et de laisser réagir à froid sur un excès de sulfocyanate mercurique, pendant quelques jours. On filtre, on évapore dans le vide et on épuise le résidu par la benzine bouillante, puis par l'éther. Poudre amorphe orangée, très stable, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, inattaquable par l'acide chlorhydrique, même à chaud, par l'acide sulfurique à froid. Donne, avec l'acide sulfurique concentré et chaud, du soufre et de l'anhydride sulfureux. Peu soluble dans l'ammoniaque, soluble dans la benzine ou dans le sulfure de carbone à l'ébullition, insoluble dans les autres dissolvants habituels.

Si on reprend par l'eau chaude le sel de mercure décomposé résultant de l'opération précédente et qu'on filtre, on voit se déposer, par refroidissement, des cristaux d'un sel double, le *chlorosulfocyanate mercurique* ClHgCAzS ou $\text{Hg}(\text{CAzS})_2 + \text{HgCl}_2$. On le prépare plus simplement en faisant bouillir une solution de chlorure mercurique (7 parties) avec du sulfocyanate mercurique (5 parties). Sel

peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude ou dans l'alcool. Chauffé, il se décompose avec foisonnement à la façon du sulfocyanate (serpent de Pharaon) D'après M. Miers, probablement prismes clinorhombiques : $mm = 71^\circ 10'$, $mp = 64^\circ 30'$.

L. B.

Sur le carbonate de lithium; F.-A. FLÜCKIGER (*Archiv. d. Pharm.*, 3^e série, t. 36, p. 543). — En laissant s'évaporer spontanément des solutions aqueuses de carbonate de lithium, l'auteur n'a pu obtenir, à la température de 15° , des liqueurs renfermant plus de 1 partie de sel pour 46 parties d'eau et ayant un poids spécifique inférieur à 1,013. A l'ébullition, ces solutions laissent déposer presque tout le sel qu'elles renferment, sous forme de petits cristaux indistincts. Voir du reste un travail antérieur de l'auteur (*Ibid.*, t. 36, p. 509).

L. B.

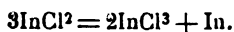
Sur deux nouveaux chlorures d'indium et sur la densité de vapeur des chlorures d'indium, de gallium, de fer et de chrome; L.-F. NILSON et O. PETTERSSON (*Chem. Soc.*, t. 33, p. 814). — I. *Chlorures d'indium*. — On ne connaissait guère jusqu'à présent que le trichlorure InCl_3 ou In^3Cl^6 , qui s'obtient en magnifiques lamelles blanches, sublimables au rouge, lorsqu'on chauffe le métal dans un excès de chlore. Cependant M. Cl. Winkler (*Journ. prakt. Ch.*, t. 102, p. 96) avait entrevu l'existence d'un chlorure inférieur formant une matière brune fusible, qui s'engendre au début de la chloruration du métal. Les auteurs ont réussi à préparer à l'état de pureté un bichlorure et un protochlorure d'indium.

Trichlorure d'indium InCl_3 . — Lorsqu'on chauffe l'indium dans un courant de gaz chlorhydrique, il se fait du bichlorure; celui-ci, chauffé à son tour dans un courant de chlore, passe à l'état de trichlorure; on peut aussi chauffer le métal dans le chlore en excès. Les propriétés sont bien celles décrites par M. Winkler. MM. V. et C. Meyer avaient trouvé (*D. ch. G.*, t. 12, p. 611), pour la densité de vapeur au rouge vif, des nombres voisins de celui qu'exige InCl_3 , soit 7,548. Les auteurs ont trouvé 8,156 à 606° , 7,391 à 850° , 6,716 à 1048° et 6,234 vers 1150° .

On a donc bien InCl_3 vers 850° ; au-dessous, il paraît y avoir un peu de In^2Cl^4 , et au-dessus, au contraire, dissociation partielle en chlore et chlorures inférieurs.

Bichlorure d'indium InCl_2 . — On chauffe le métal dans un courant d'acide chlorhydrique bien exempt d'air; il se fait d'abord un

liquide brun riche en protochlorure, lequel se décolore ensuite. Par refroidissement, cette substance se concrète en une masse blanche, radiée, volatile seulement au rouge vif et sublimable en aiguilles blanches. Après redistillation dans l'anhydride carbonique exempt d'air, la matière offrait la composition InCl^2 . Elle est très déliquescente à l'air humide ; traitée par l'eau, elle se décompose immédiatement en trichlorure, qui se dissout, et indium métallique sous forme d'éponge grise :



Ce corps est très stable à sec, même à des températures très élevées. On a trouvé pour sa densité de vapeur : 7,675 à 958°, 6,545 à 1167°, 6,435 à 1300-1400° ; calculé pour InCl^2 : 6,362.

Protochlorure d'indium InCl . — On chauffe dans un courant d'anhydride carbonique, bien exempt d'air, un mélange de bichlorure d'indium et d'indium métallique.

Il se fait des gouttelettes rouge brun qui se concrètent par refroidissement en une masse radiée ressemblant à de l'hématite. C'est le protochlorure d'indium ; il est très déliquescent et se décompose instantanément par l'eau à la façon du bichlorure d'indium ou du chlorure aureux :



On a trouvé pour densité de vapeur : 5,296 à 1100-1150°, 5,377 à 1200-1300°, 5,534 à 1300-1400° ; calculé pour InCl : 5,140.

II. *Chlorures de gallium. Trichlorure de gallium* GaCl^3 . — Lorsqu'on chauffe doucement le métal dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, il se fait directement du chlorure gallique (comme pour l'aluminium, mais non pour l'indium), sous forme d'un liquide très réfringent, sublimable en aiguilles blanches. Lorsqu'on redistille ce produit dans un courant de CO^2 , bien exempt d'air, on voit se faire un léger résidu jaune brun. Peut-être est-ce un protochlorure de gallium GaCl ? Peut-être est-ce ce dernier qui se produit lorsqu'on traite par l'eau le bichlorure, et que M. Lecoq de Boisbaudran regarde comme un oxyde inférieur ?

On a trouvé les densités de vapeur suivantes : 8,846 à 350°, 6,118 à 440°, 6,144 à 606°, 5,185 à 1000-1100° ; calculé pour GaCl^3 : 6,081. La densité est donc normale au rouge ; au-dessous, il y a condensation partielle en Ga^2Cl^6 sans doute ; au-dessus, il y a dissociation partielle en chlore et chlorure galleux.

Bichlorure de gallium GaCl^2 . — Peut s'obtenir en chauffant le métal en excès dans une atmosphère de chlore. Il est préférable de

chauffer un mélange de trichlorure et de métal au sein d'un courant d'anhydride carbonique bien exempt d'air. Ressemble beaucoup au trichlorure. Densité de vapeur : 4,823 à 1000-1100°, 3,568 à 1300-1400°; calculé pour GaCl_3 : 4,859. Elle est donc normale, avec dissociation partielle, en $\text{Cl} + \text{GaCl}_3$ à des températures très élevées.

III. *Remarques sur la valence des éléments du groupe de l'aluminium.* — On a donc, pour l'aluminium, un seul chlorure AlCl_3 ; pour le gallium, deux à l'état isolé : GaCl_3 et GaCl_2 ; pour l'indium, trois : InCl_3 , InCl_2 , InCl ; pour le thallium, quatre : TlCl_3 , Tl_2Cl_3 , TlCl_2 et TlCl .

IV. *Chlorure ferreux.* — Densité de vapeur normale : 4,340 à 1300-1400°, 4,292 à 1400-1500°; calculé pour FeCl_2 : 4,375.

V. *Chlorures de chrome Chlorure chromique.* — On trouve pour la densité de ce chlorure les nombres : 6,135 à 1065°, 5,670 à 1100-1200°, 4,580 à 1350-1400°; calculé pour CrCl_3 : 5,478. Cette densité est donc normale; à des températures très élevées, il y a dissociation partielle en chlore et chlorure chromeux.

Chlorure chromeux. — Obtenu en réduisant le chlorure chromique par l'hydrogène, au-dessous du rouge; masse cristalline blanc grisâtre, très peu volatile. Densité de vapeur : 7,800 à 1300-1400°, 7,278 à 1400-1500°, 6,224 à 1500-1600°; calculé pour CrCl_2 : 4,256. Les densités observées sont donc comprises entre Cr_2Cl_4 et CrCl_2 .

L. B.

Action de l'ammoniaque sur quelques composés du tungstène; S. BIDEAL (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 41). — Ce travail complète ceux de Wöhler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 72, p. 190, et t. 105, p. 258).

Action de l'ammoniaque sur l'anhydride tungstique. — Ce dernier était chauffé au rouge sombre dans un courant de gaz ammoniac sec. Il se fait une matière noire, dont l'analyse complète a conduit à la formule $\text{Tu}^5\text{Az}^6\text{H}^3\text{O}^5$. La désoxydation est moins complète que ne l'avait indiqué Wöhler.

Action du chlorure d'ammonium sur l'anhydride tungstique. — Ce dernier, calciné plusieurs fois avec du sel ammoniac, jusqu'à poids constant, se change en une substance noire TuAz^2 , TuO^2 .

Action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de tungstène TuO^2Cl^2 . — On chauffe cet oxychlorure dans un courant de gaz ammoniac bien sec; il se dégage du chlorure d'ammonium et il reste une substance brun foncé, semi-cristalline, non azotée, qui est de l'oxyde TuO^2 .

Action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure rouge $TuOCl^4$. — Ce composé peu stable fournit une matière noire, sans doute l'azoture Tu^2Az^3 .

Action de l'ammoniaque sur le chlorure tungstique $TuCl^6$. — Ce chlorure réagit sur le gaz ammoniac sec, même à la température ordinaire; il se fait une substance noire, inattaquable par l'acide azotique, l'acide sulfurique étendu ou les solutions alcalines, mais attaquant par l'eau régale ou par le carbonate de sodium fondu, combustible à l'air. Dans ces diverses attaques, on obtient de l'acide tungstique. L'analyse complète conduit à la formule Tu^2Az^3 .

Le gaz ammoniac ne réagit ni sur le tungstène métallique, ni sur l'oxyde bleu.

L. B.

Sur des minéraux de Leadhills (Écosse); N. COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 94). — Analyses de l'éadhillite, lanarkite, calcédonite, linarite, pyromorphite, vanadinite, vanadopyromorphite calcifère $(Pb.Ca)^5Cl[(P.V)O^4]^3$, plombo-calcite et plombo-aragonite $(Ca.Pb)CO^3$, strontianite, dolomie, calamine.

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons aromatiques du bore et du silicium; A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 22, p. 241). — L'auteur répond à quelques points d'un récent mémoire de M. L. Gattermann (*Ibid.*, p. 186; *Bull.*, 3^e série, t. 1); il a obtenu, avant ce dernier, divers dérivés aromatiques du bore, notamment le bore-phényle $Bo(C^6H^5)^3$ (*D. ch. G.*, t. 12, p. 59, et t. 15, p. 181; *Lieb. Ann. Ch.*, t. 229, p. 397). Lorsqu'on fait réagir le sodium sur un mélange de chlorure de bore et de chlorure de phényle, la réaction est très difficile et on n'obtient que des traces de bore-phényle. Mais la réaction marche bien si l'on substitue au chlorure de bore le phénylchlorure de bore $BoCl^3.C^6H^5$; on obtient ainsi $Bo(C^6H^5)^3$ sous forme d'une belle substance cristalline, très fusible, brûlant avec une flamme verte très brillante. L'auteur abandonne le bore-phényle à M. Gattermann, mais désire se réserver les autres dérivés, par exemple l'acide phénylborique.

Pour ce qui concerne les dérivés du silicium, M. Gattermann semble ignorer le travail de M. Polis (*D. ch. G.*, t. 18, p. 1544),

qui s'est réservé l'étude de tels dérivés. M. Gattermann met bien légèrement en doute l'existence du silicium-phényle $\text{Si}(\text{C}^6\text{H}_5)^4$; ce corps est admirablement défini.

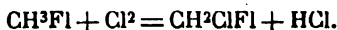
L. B.

Note sur le fluorure de méthyle; N. COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 110). — Avant M. Moissan (*C. R.*, t. 107, p. 1155), l'auteur avait, en commun avec M. Lawson, préparé ce gaz en se servant d'un procédé plus simple et plus commode que celui de M. Moissan. Il suffit de chauffer du fluorure de tétraméthylammonium et de faire passer les gaz produits à travers un tube à ponce sulfurique, afin de retenir la triméthylamine; il reste du fluorure de méthyle parfaitement pur :



La densité est 17,38 par rapport à l'hydrogène (calculé 17,05). Les tensions maxima ont été déterminées en commun avec M. Ramsay; on a trouvé par exemple 11365 millimètres à -5° ; 25621 millimètres à $+20^\circ$; 46010 millimètres à $+45^\circ$.

Action du chlore sur le fluorure de méthyle. — Au soleil, le chlore se substitue à l'hydrogène; la réaction est terminée au bout de quelques heures. Il se fait du gaz *chlorofluorure de méthylène*



Ce dernier gaz est difficilement inflammable; il est plus soluble dans l'eau que le fluorure de méthyle. La solution chauffée abandonne tout le gaz qu'elle a absorbé. Abandonnée à elle-même, à froid, cette solution renferme, au bout de quelques jours, des acides chlorhydrique et fluorhydrique. La densité du chlorofluorure de méthylène est 34,18 (calculé 34,25). Le chlore ne réagit pas, ou très difficilement, à froid sur le chlorofluorure de méthylène.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir en quantité appréciable de fluorure de carbone CF_4 , en chauffant au rouge vif un mélange de fluorure de silicium et d'anhydride carbonique.

A ce propos, il décrit un petit appareil fondé sur le principe de la trompe de Sprengel, et destiné à entraîner sans perte un gaz d'un récipient dans un autre et inversement. Voir la figure dans le mémoire original.

L. B.

Action du brome sur le ferrieyanure de potassium; E.-J. REYNOLDS (*Chem. Soc.*, t. 52, p. 767). — L'auteur a fait agir l'iode ou le brome en tubes scellés vers $100-120^\circ$ sur le ferrieyanure de potassium; l'action étant prolongée

pendant plusieurs heures, on a, avec l'iode, de l'iodure de cyano-gène, du perferricyanure de potassium, de l'iodure de potassium et un bleu (sans doute du bleu de Prusse). Le brome réagit de même, mais plus énergiquement encore, de telle sorte qu'on n'obtient pas de perferricyanure.

Si l'on fait agir le brome, non plus en tubes scellés, mais dans un ballon à reflux, au bain-marie, la réaction se modère. Si le ferricyanure est en excès, on a un bleu qui a été analysé, et qui est très voisin de celui de Turnbull, sinon identique avec lui. Si, au contraire, le brome est en excès et l'action prolongée, on a du vrai bleu de Prusse.

Enfin, avec un excès de brome, si l'on a soin de ne pas trop pousser la réaction, on a une substance noire qui est un cyanure de fer. Pour réussir cette préparation, prendre 40 grammes de brome et 20 grammes de ferricyanure de potassium en solution saturée, et faire bouillir doucement pendant cinq à six heures dans un ballon à reflux, en évitant tout bouchon de liège ou caoutchouc. La matière, épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'eau, et séchée à froid dans le vide, a été complètement analysée : sa composition répond à la formule $\text{Fe}^3\text{Cy}^8 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Ce corps forme une poudre d'un beau noir, brillante et friable, semi-cristalline. La potasse la transforme en un mélange de ferro- et de ferricyanures avec dépôt d'oxyde ferrique. Les oxydants, chlore, brome en excès, et même l'oxygène libre, la transforment en bleu de Prusse. Les autres réactions sont à peu près celles du bleu de Prusse.

L'auteur pense que le nouveau corps est un ferricyanureferroso-ferrique.

L. B.

Sur la constitution du nitréthane ; G. GOTTING (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **343**, p. 104). — Geuther a proposé pour le nitréthane la constitution $\text{CH}^3\text{-CO-Az} \begin{smallmatrix} \text{H}^3 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ [*Bull.* (2), t. **34**, p. 28] en opposition à la formule de Victor Meyer $\text{CH}^3\text{-CH}^3\text{-AzO}^2$. Ce dernier a répondu à Geuther (*D. ch. G.*, t. **8**, p. 29), et l'auteur décrit ici des expériences qui, d'après lui, viennent appuyer l'opinion de Geuther.

Action de l'iodure d'éthyle sur le nitréthane sodé. — On ajoute à la solution d'une molécule de sodium dans l'alcool un mélange d'une molécule d'iodure d'éthyle et d'une molécule de nitréthane. On ferme ensuite le tube dans lequel se fait la réaction et on le chauffe au bain-marie pendant deux heures. Après l'ouverture des

tubes on distille l'alcool au bain-marie et on décompose par l'eau: il se sépare une huile, qu'on lave avec une solution concentrée de chlorure de calcium, qu'on sèche sur le chlorure de calcium et qu'on rectifie.

Elle distille après rectification à 166-170° et a pour formule C^5H^7AzO . C'est un liquide jaune clair, d'une odeur éthérée et dont la densité à zéro est 1,0102.

Les portions supérieures de la préparation de ce produit se décomposent à la distillation en une résine noire et une huile basique à odeur de pyridine.

L'auteur explique ce fait par l'équation



Enfin, il explique la formation du nouveau corps par l'équation :



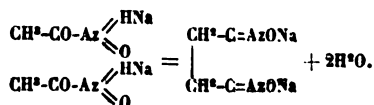
Action de l'iodure de méthyle sur le sodonitréthane. — Il suffit de chauffer à 80°, on obtient une huile bouillant à 150-160° de composition C^4H^5AzO .

Avec l'iodure de propyle, on peut préparer une huile de composition C^6H^9AzO . Elle bout à 175-178° et a pour densité, à 15°, 0,9750.

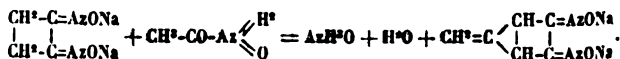
L'iodure d'isobutyle transforme le sodonitréthane en une substance huileuse, de composition $C^7H^{11}AzO$, qui bout à 182-185°.

L'auteur explique les curieuses réactions qu'il décrit, par une polymérisation préalable du dérivé sodé du nitréthane. La réaction se passerait en trois phases.

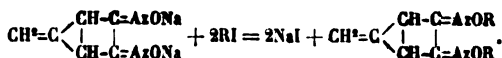
Première phase.



Deuxième phase.



Troisième phase.



Sur le second nitro-éthane; W.-B. DUNSTAN et T.-S. DYMOND (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 134). — En 1878,

V. Meyer a annoncé qu'en faisant agir l'azotite d'argent sur l'iodure d'éthyle il se produit un mélange en quantités égales de deux nitro-éthanés $C^2H^5AzO^2$. Ces faits ont été confirmés en 1882 et 1888 par M. Kissel (*Soc. chim. russe*), qui attribue à ces deux isomères les points d'ébullition $29-30^\circ$ et 113° . Les auteurs, ayant eu à préparer de grandes quantités de nitro-éthane, ont eu recours à la même réaction, et ont constaté qu'en dehors du nitrite d'éthyle il ne se produit aucun autre nitro-éthane que celui qui bout à 113° .

A. FB.

Sur la polymérisation des nitriles; E. de MEYER [*J. f. prak. Ch.* (2), t. 28, p. 336]; voir III^e Mémoire (*Bull.*, t. 50, p. 294 et 295). — *Cyanure d'éthyle dimoléculaire* $C^6H^{10}Az^2 = (C^2H^5Az)^2$. — On ajoute à une solution de 30 grammes de cyanure d'éthyle dans l'éther absolu 6 à 7 grammes de sodium en petits morceaux. La réaction commence à froid et il se forme un précipité blanc pulvérulent, en même temps qu'il se dégage de l'éthane. On enlève la majeure partie de l'éther par distillation, on lave le résidu, après refroidissement, avec une petite quantité d'éther et on le projette dans l'eau. Il se forme une huile surnageant le liquide fortement basique; on la sépare et elle cristallise au bout de quelques jours en lamelles tabulaires. Purifié par cristallisation dans l'éther, ce corps fond à 48° .

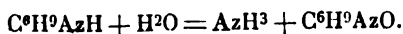
L'auteur admet que l'action du cyanure d'éthyle sur le sodium se fait suivant les équations :



Le cyanure d'éthyle dimoléculaire bout presque sans décomposition à $257-258^\circ$. Il se dissout peu dans l'eau à froid; mais l'eau chaude le décompose. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa densité de vapeur concorde bien avec la formule $C^6H^{10}Az^2$. Quand on chauffe le corps à une température supérieure à son point d'ébullition, il se sépare en 2 molécules de cyanure d'éthyle.

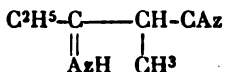
Les acides le décomposent; il y a départ d'un sel ammoniacal et formation d'une huile bouillant entre 185 et 191° et ayant pour formule C^6H^9AzO . Elle prend naissance d'après l'équation :



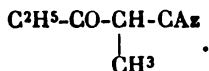
Cette combinaison se laisse transformer très facilement en

cyanure d'éthyle dimoléculaire quand on la traite par l'ammoniaque aqueuse concentrée.

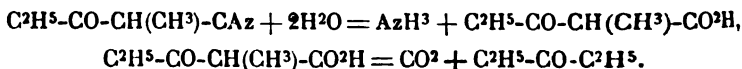
Ces faits permettent de fixer la constitution de ces deux produits : le cyanure d'éthyle dimoléculaire sera l' α -imidopropionylcyanure d'éthyle



Le liquide devient l' α -propionylpropionitrile :

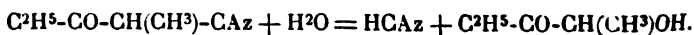


Quand on chauffe ce dernier corps en tube scellé à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, on le décompose en grande partie en ammoniaque, acide carbonique et diéthylcarbonyle :



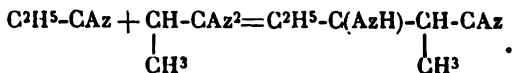
Le diéthylcarbonyle ainsi obtenu bout à 100-101°. Quand on traite le propionylpropionitrile par la potasse, dans laquelle il se dissout, il se décompose en partie en ammoniaque et propionate de potassium.

En même temps que l'acide propionique, il se forme un produit dont le sel d'argent se réduit fortement et qui semble être l' α -oxydiéthylcarbonyle, qui prendrait naissance suivant l'équation :

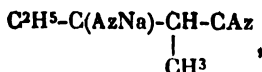


Quand on réduit par le sodium et l'alcool le cyanure d'éthyle dimoléculaire, il se forme beaucoup de propylamine, un peu d'ammoniaque et un autre produit qui n'a pu être isolé.

Les auteurs expliquent la formation du cyanure d'éthyle dimoléculaire par une sorte d'aldolisation, qui se fait suivant la formule :



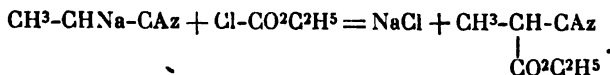
Cette polymérisation se fait par l'intermédiaire du sodium; une partie du dérivé sodé blanc qui prend naissance a pour constitution



l'action de l'eau le décompose en hydrate de sodium et cyanure d'éthyle dimoléculaire.

L'auteur a également fait agir l'éther chloroxycarbonique sur le même dérivé sodé.

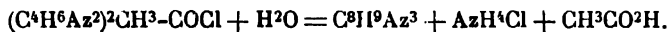
A une solution de cyanure d'éthyle et d'éther chloroxycarbonique dans l'éther absolu, on ajoute du sodium en petits morceaux. On obtient finalement une huile distillant entre 200 et 230°, contenant l'éther cyanopropionique, qui a été caractérisé par sa décomposition en acide propionique et acide carbonique. La réaction est la suivante :



Sur le cyanométhyle dimoléculaire; R. HOLTZWART [*J. prak. Ch.* (2), t. 38, p. 343]. — Ce produit s'obtient au moyen du cyanure de méthyle, comme le cyanure d'éthyle dimoléculaire à l'aide du cyanure d'éthyle. Il cristallise en fines aiguilles incolores fondant à 52-53°. On le purifie par cristallisation dans la ligroïne, dans laquelle il est peu soluble.

Quand on traite ce corps par l'eau bouillante, on le décompose en ammoniacque et un autre corps cristallisé de formule $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^3\text{O}$. En même temps il se forme un produit fortement réducteur (oxy-acétone?) et de l'acide cyanhydrique.

Traité par le chlorure d'acétyle en solution étherée, il se transforme en un produit $(\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^3)^2\text{CH}^3\text{COCl}$ que l'eau décompose suivant l'équation :



L. BV.

Sur un nouveau procédé de formation de la cyanéthine et des bases analogues; E. de MEYER [*J. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 584]. — Si l'on chauffe le cyanure d'éthyle avec l'éthylate de sodium sec à 140° en tube scellé et qu'on traite le produit par l'eau, le nitrile est en partie transformé en cyanéthine.

L. BV.

Préparation et propriétés de l'allène; G. GUSTAVSON et N. DEMJANOFF [*J. f. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 201]. — Les auteurs ont réussi à préparer l'allène $\text{CH}^2=\text{C}-\text{CH}^2$ en traitant par la poudre de zinc le propylène dibromé de Reboul en solution alcoolique.

On prépare ce propylène dibromé au moyen de la tribromhydrine de la glycérine, préparée elle-même par le brome et le bromure d'allyle. On fait tomber la tribromhydrine par petites portions dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant et contenant de la potasse caustique pulvérisée. Pour terminer la réaction, on chauffe au bain de paraffine à une température de 145-150°. La réaction qui se passe est la suivante :



On change ensuite le sens du réfrigérant et l'on distille ; il passe un liquide à odeur d'acroléine et de l'eau. Quand toute la tribromhydrine en excès a passé, on laisse tomber à 130° la température du bain de paraffine et l'on ajoute de l'eau goutte à goutte par un entonnoir à robinet. Enfin, on distille le résidu dans la vapeur d'eau. L'huile qui se sépare est séchée et distillée et bout à la température de 139-141°. Reboul assigne à ce produit un point d'ébullition de 10° plus élevé.

Pour la préparation de l'allène, on fait arriver goutte à goutte le propylène dibromé dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant et contenant de la poudre de zinc et de l'alcool à 80 0/0. On chauffe le ballon au bain-marie. Si on ajoute 20 gouttes du bromure, le dégagement gazeux commence aussitôt et se maintient ensuite régulièrement à mesure qu'on ajoute le bromure. On le recueille sur l'eau dans un gazomètre, après l'avoir lavé dans une petite quantité d'eau. Le gaz qui se dégage est beaucoup moins soluble dans l'eau que ne l'est l'allylène. Le rendement est de 900 à 1,000 centimètres cubes pour 10 grammes de propylène bromé.

Le gaz ainsi préparé est incolore et possède une odeur analogue à celle de l'allylène. Il brûle avec une flamme fuligineuse, mais ne donne aucun précipité dans les solutions ammoniacales du chlorure cuivreux ou du nitrate d'argent. Au contraire, le chlorure mercurique en solution aqueuse, de même que le sulfate, donne avec lui des précipités blancs. Il s'unit vivement avec le brome pour donner une combinaison incolore $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^4$. Celle-ci est liquide à la température ordinaire et possède une odeur camphrée, analogue à celle du tétrabromure d'allylène.

Ce tétrabromure a été préparé en assez grande quantité et analysé ; soumis à une température de -18° , il se prend en une masse cristalline qui reprend l'état liquide aux environs de 0° . Il distille à la pression ordinaire vers 215-220° en se décomposant partielle-

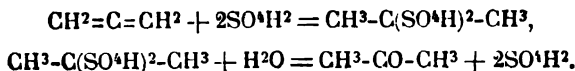
ment et en perdant beaucoup d'acide bromhydrique. Sa densité est d'environ 2,68.

Au contraire, le tétrabromure d'allylène reste liquide dans le mélange réfrigérant; il se décompose à la distillation comme le tétrabromure d'allène.

Enfin, l'analyse de l'allène a montré que ce procédé de préparation le donnait tout à fait pur.

Faworsky a montré que les carbures alléniques, chauffés avec le sodium, étaient transformés en hydrocarbures acétyléniques. L'auteur a dissous de l'allène dans l'éther et y a ajouté du sodium. Le tube dans lequel se faisait cette opération a été scellé et le mélange abandonné à la température ordinaire pendant plusieurs heures; il n'y a pas eu de réaction. Mais si l'on chauffe à 100° pendant 12 heures, le sodium se transforme en une poudre blanche. A l'ouverture des tubes refroidis, il n'y a pas de pression; on se débarrasse de la majeure partie de l'éther par décantation et l'on sèche le précipité blanc dans un courant d'hydrogène, à une douce chaleur. La masse blanche qui reste dans le tube est reprise par l'alcool, puis par l'eau. Il se dégage un gaz qui n'est autre que l'allylène. On l'a caractérisé par son action sur les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent qu'il précipite. La réaction de Faworsky s'applique donc aussi à l'allène; de plus, cette opération établit d'une manière irréfutable la constitution de l'allène $\text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2$ et celle de son tétrabromure $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}^2-\text{CH}^2\text{Br}$.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement l'allène; quand on l'étend d'eau et qu'on le sature par la potasse, il se sépare une couche à odeur d'acétone. On a pu, en effet, isoler de l'acétone qui se produit d'après les équations :



L. BV.

Sur la bromuration d'acides organiques; C. HELL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1726). — A l'occasion d'une publication de M. Volhard (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 141), l'auteur remarque que le procédé de bromuration des acides organiques indiqué dans ce mémoire n'est qu'une modification de celui qu'il a lui-même exposé en 1881 (*Bull.*, t. 26, p. 339), modification qui consiste à augmenter la proportion de phosphore employée. Il établit nette-

ment ses droits à la priorité dans l'emploi de cette méthode, que nombre de chimistes ont appliquée depuis, et rappelle qu'on peut remplacer le phosphore par le soufre ou le sulfure de carbone. D'ailleurs, les recherches faites en commun avec M. Gantter sur les produits de substitution bromés de l'acide subérique ont montré que s'il y a une modification à faire, c'est bien plutôt en diminuant la proportion de phosphore qu'en l'augmentant, car en la réduisant à 0,05 0/0 du poids d'acide subérique employé, on opère la substitution du brome en quelques heures, alors que sans phosphore il n'y a aucune action au bout du même temps.

A. FB.

Préparation de l'acide dibromosuccinique; J. GORODETZKY et C. HELL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1729). — Lorsqu'on chauffe en vase ouvert l'acide succinique (35 gr.) avec une quantité de brome (170 gr.) et de phosphore amorphe (7 gr.) plus que suffisante pour produire l'acide dibromosuccinique, on n'obtient jamais que l'acide monobromé. Tout autre est la réaction lorsqu'on opère en vase clos; on peut dans ce cas réduire de beaucoup la proportion de phosphore, sans inconvénient; la quantité d'acide dibromosuccinique produit s'élève à 60 ou 70 0/0 du rendement théorique.

Après avoir étudié la réaction en faisant varier la température et la quantité de phosphore, les auteurs se sont arrêtés au procédé suivant : on mélange intimement 400 grammes d'acide succinique bien sec avec 1^{er},6 ou 2 grammes de phosphore amorphe, lavé et séché; on introduit 10 grammes de ce mélange dans chaque tube et on ajoute 9^{cc},4 de brome, qu'on agite trois fois, au préalable, avec de l'acide sulfurique concentré. Lorsque la réaction entre le brome et le phosphore a cessé, on scelle les tubes et on les porte rapidement à 140°; puis on laisse tomber la température et on la maintient pendant quelque temps à 130°. Au bout de deux heures de chauffe totale, on ouvre les tubes pour évacuer l'acide bromhydrique, et on les chauffe de nouveau comme il vient d'être dit. On évite ainsi les explosions, qui sont très fréquentes lorsqu'on laisse la température monter lentement jusqu'à 130°. On broie le contenu des tubes avec de l'eau tiède, et on fait bouillir la poudre obtenue avec de l'eau; la solution, filtrée à chaud, laisse déposer par refroidissement l'acide dibromosuccinique pur.

Les auteurs ont modifié de la manière suivante la préparation du dibromosuccinate d'éthyle. On dissout l'acide dans le double de son poids d'alcool, et, dans la solution, on laisse tomber goutte

à goutte de l'acide sulfurique concentré, tant que l'acide dibromo-succinique qui se sépare peut se redissoudre par agitation; puis on chauffe pendant trois à quatre heures au bain-marie. On obtient par refroidissement des aiguilles fusibles à 55-56°, dont le point de fusion s'élève à 58° après une cristallisation. A. FB.

Dérivés sulfoniques de la carbamide et de la thiocarbamide; G. MAC-GOWAN (*Chem. soc*, t. 51, p. 666). — *Di-trichlorométhylsulfinate de dithiocarbamide* (CSAz^2H^4)(CCl^3SO^2)². — A une solution aqueuse concentrée et froide de dichlorure de dithiocarbamide (CSAz^2H^4)² Cl^2 , on ajoute une solution concentrée de trichlorométhylsulfinate d'ammonium $\text{CCl}^3\text{.SOOAzH}^4$ (corps qu'on obtient facilement en traitant par l'ammoniaque concentrée le chlorure trichlorométhylsulfonique $\text{CCl}^3\text{.SO}^2\text{Cl}$, et évaporant la solution jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux). On obtient au bout de peu de temps un dépôt de fines aiguilles qu'on lave à l'eau pour les débarrasser du chlorure d'ammonium formé, et qui, séchées dans le vide sec, répondent bien à la formule donnée plus haut.

La solution de ce corps, traitée par l'acide azotique étendu, donne immédiatement le dinitrate (CSAz^2H^4)(AzO^3)²; l'action de la potasse caustique ou de la chaleur produit un dépôt de soufre, dont la production est retardée par la présence d'acide chlorhydrique. Le brome donne immédiatement un précipité de bromure trichlorométhylsulfonique $\text{CCl}^3\text{.SO}^2\text{Br}$.

Le di-trichlorométhylsulfinate de dithiocarbamide est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, et se dépose de sa solution alcoolique en groupes étoilés de fines aiguilles, fusibles à 124-125°.

Trichlorométhylsulfinate de thiocarbamide $\text{CSAz}^2\text{H}^4\text{,CCl}^3\text{SOOH}$. — On prépare ce corps en dissolvant dans l'alcool absolu la thiocarbamide et le trichlorométhylsulfinate d'ammonium, dans le rapport de leurs poids moléculaires, et ajoutant un léger excès d'acide chlorhydrique concentré. La liqueur alcoolique, débarrassée par filtration du chlorhydrate d'ammoniaque formé, laisse déposer par évaporation des cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans une petite quantité d'eau. Le nouveau composé est très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'éther. Il cristallise dans l'eau en beaux prismes aplatis, fusibles à 139°. La potasse caustique ne donne pas de précipité de soufre, ce qui différencie ce corps du dérivé de la dithiocarbamide.

Trichlorométhylsulfinate de carbamide $\text{COAz}^2\text{H}^4\text{,CCl}^3\text{SOOH}$. — On dissout de la carbamide (2^{re}, 25) et du trichlorométhylsulfinate

d'ammonium (9^{er}) dans l'alcool absolu (30°), et on fait passer dans la solution un courant de gaz chlorhydrique en évitant d'en employer un excès. On évapore à sec, dans le vide et à froid, la liqueur filtrée. On fait recristalliser la masse obtenue dans l'alcool absolu, puis dans l'éther absolu. On obtient une masse confuse de petits prismes, très solubles dans l'eau, l'alcool absolu, l'éther, insolubles dans la benzine. La solution aqueuse se décompose très facilement; elle donne, avec l'acide nitrique, le nitrate $\text{COAz}^2\text{H}^+\text{CCl}^3\text{SOOH}.\text{HAzO}^3$.

Ce corps commence à fondre vers 90°, puis se décompose vers 96-100°.

Trichlorométhylsulfonyl-thiocarbamide $\text{CSAz}^2\text{H}^3.\text{CCl}^3\text{SO}^2$ (?).

— Si l'on fait agir 2 molécules de chlorure trichlorométhylsulfonique sur quatre molécules de thiocarbamide en solution dans l'alcool éthéré, il se sépare du dichlorure de dithiocarbamide et la solution alcoolique éthérée, évaporée à sec, à froid, en présence d'acide sulfurique, fournit une masse qui renferme du soufre et de l'acide chlorhydrique, provenant probablement de la décomposition d'une partie du dichlorure restée en solution. On enlève le soufre au moyen du sulfure de carbone, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool absolu, en rejetant le produit de la première extraction par ce dissolvant.

Sur la constitution de l'acide mésitonique;
R. ANSCHÜTZ et **C. GILLET** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 99 à 111). — L'acide mésitonique, un des produits de condensation de l'acétone en présence de l'acide cyanhydrique, a été étudié par M. Pinner (*Bull.*, t. 36, p. 363, et t. 38, p. 283); il a pour constitution



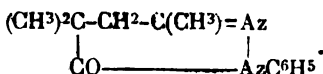
M. Pinner, se basant surtout sur l'existence d'un dérivé acétylé, s'est prononcé pour la première de ces formules représentant un oxyacide α . Les auteurs comparent les analyses de ce dérivé acétylé et celles du dérivé éthylé: les unes et les autres conduisent à la formule de ce dernier. Remarquant en outre que le point d'ébullition de ces deux dérivés est le même, ils concluent à la non-existence du dérivé acétylé. La seconde formule est celle de l'acide α -diméthyl-lévulique. Pour approfondir la constitution de l'acide mésitonique, ils ont étudié l'action de la phénylhydrazine sur ce corps, son oxydation et sa réduction.

L'acide mésitonique fond à 74° et non à 90°; il bout à 133° sous

une pression de 15 millimètres. En ajoutant de l'acétate de phénylhydrazine à sa solution aqueuse, il se sépare un composé oléagineux qui cristallise bientôt et qui, redissous dans l'alcool aqueux, cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 121°,5. Ce composé renferme $C^{18}H^{18}Az^2O^2$ et doit être l'acide *phénylhydrazone- α -diméthyl-lévulique* $(CH^3)^2C-CH^2-C=Az.AzHC^6H^5$. Traité par

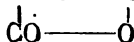


HCl, ce dérivé phénylhydrazinique se transforme, comme celui de l'acide lévulique, en un corps très stable, fusible à 84°



Traité par l'acide azotique, l'acide mésitonique est converti en *acide diméthylmalonique* $(CH^3)^2C=C(CO^2H)^2$, fusible à 185° en se décomposant.

L'acide lévulique donne, comme l'on sait, la valérolactone par l'action de l'amalgame de sodium. L'acide mésitonique conduit de même à la *α -diméthylvalérylactone* $(CH^3)^2C=CH-CH^2-CH^2$.



Par l'éther on enlève cette lactone au produit de la réduction, puis l'on distille dans le vide le résidu de la solution éthérée. Le diméthylvalérolactone se présente en beaux cristaux fusibles à 52°; elle distille dans le vide à 86°.

Toutes ces réactions démontrent donc que l'acide mésitonique correspond à la seconde des formules ci-dessus.

L'acide mésitonique fournit par la distillation une lactone distillant à 167° et fusible à 24° (Pinner).

Cette lactone est, d'après ce qui précède, l' *α -diméthyl- α -angélicolactone* $(CH^3)^2C=CH-CH=C.CH^3$



ED. W.

Sur le diacétyl-racémate diméthylque et sur son poids moléculaire déterminé par la méthode de M. Raoult; R. ANSCHÜTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 247, p. 111 à 122). — Le racémate de méthyle se forme par l'union des tartrates de méthyle droit et gauche (*Bull.*, t. 46, p. 67). Les dérivés tartriques droits et gauches, dans lesquels les groupes hydroxyliques sont remplacés par des radicaux monatomiques, s'unissent également pour former les dérivés racémiques correspondants. C'est ce qui a lieu pour les dérivés diacétylés. Le diacétyl-tartrate de méthyle droit a été décrit par M. A. Pictet; l'auteur

a préparé le composé lévotartrique correspondant. Il cristallise dans la benzine en grandes tables clinorhombiques dont les constantes cristallographiques ont été déterminées par M. Hintze ; elles sont indiquées comparativement à celles du dérivé dextrogyre, établies par M. Soret. Le dérivé diacétylé gauche fond à 103° ; il est légèrement lévogyre : $[\alpha]_D = -1^{\circ},3$; pour le dérivé droit, on a $[\alpha]_D = +1^{\circ},3$. L'union de ces deux dérivés donne le *diacétyltartrate de méthyle* fusible à 86°, plus soluble dans la benzine que ses composants. Il est identique avec celui obtenu directement par l'acide racémique. Il est à tables du type orthorhombique.

Le poids moléculaire du dérivé racémique est exactement le même que celui du diacétyltartrate de méthyle droit, soit 262 ; les nombres trouvés sont, pour le premier, 270 ; pour le second, 268.

ED. W.

Action de l'éther oxalique sur les lactones ; W. WISLICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 240, p. 342 à 347). —

Le produit de l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther oxalique étant traité par la phthalide (lactone o.-oxyméthylbenzoïque) donne un éther $C^{12}H^{10}O^5$ (t. 48, p. 659), qui doit être envisagé comme

l'éther *hydrophtalylloxalique* $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{CO}^2 C^2 H^5 \\ \text{CO} \end{matrix}$. Il donne

avec la phénylhydrazine une combinaison $C^{18}H^{16}Az^2O^4$ cristallisant dans l'alcool en prismes fusibles à 157-159°. Cet éther est neutralisé par 2 molécules de potasse ; chauffé avec une troisième molécule de potasse, il est dédoublé en alcool, acide oxalique et acide oxyméthylbenzoïque. Ses produits d'oxydation par l'acide azotique sont l'acide oxalique et l'acide phthalique.

ED. W.

Action de l'éther acétique sur l'éther phthalique ; W. WISLICENUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 240, p. 347 à 355).

— L'auteur a déjà fait connaître un des produits de l'action du sodium sur le mélange de ces éthers (*Bull.*, t. 48, p. 145). Le produit immédiat est le *sodium-dikétohydrindène-carbonate d'éthyle*

$C^6H^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} CNa \cdot \text{CO}^2 C^2 H^5 + H^2O$ (anhydre à 107°). Il est soluble

dans l'eau chaude, d'où il cristallise en fines aiguilles jaunes. Sa solution est neutre et donne des précipités jaunes avec les sels métalliques. Le sel d'argent est cristallisable ; le sel de cuivre $(C^{12}H^{10}O^4)^2Cu$ se dépose de sa solution alcoolique bouillante en cristaux verts. La combinaison sodique, traitée par l'acide sulfurique

étendu, fournit l'*acide libre* $C^{12}H^{10}O^4$ fusible à 75-78° en se décomposant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Cet acide est très instable et se dédouble, notamment sous l'influence d'un excès d'alcali, en CO^2 , alcool et le produit $C^6H^6O^2$ décrit précédemment et qui est le *dikétohydrindène* $\alpha\gamma$, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CH^2$, qui fond à 129-131° en se décomposant. Sa combinaison *phénylhydrazinique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C-Az^2H.C^6H^5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} > CH^2$ est un précipité floconneux jaune,

fusible à 162-163°. Le dérivé *isonitrosé* $C^6H^4(CO)^2C = AzOH$ est un précipité jaunâtre cristallisable dans l'acide acétique en lamelles triangulaires fusibles à 197-198°; on l'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la solution sodique du dikétohydrindène, additionnée d'azotite de sodium.

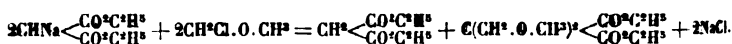
Le dérivé dibromé $C^6H^4(CO)^2CBr^2$, produit par l'action du brome sur la solution acétique, cristallise dans l'alcool en tables incolores fusibles à 176-177°. Il est évidemment identique avec le produit obtenu récemment par MM. Zincke et Gerland en faisant agir le brome sur la bromamidonaphtoquinonimide.

En traitant le composé sodique primitif par l'iodure de méthyle à 120°, on obtient le *méthyldikétohydrindènegcarbonate d'éthyle* $C^6H^4(CO)^2.C(CH^3).CO^2H^5$ cristallisant mal dans l'alcool, mais se déposant dans l'éther de pétrole en prismes étoilés fusibles à 72-74°.

ED. W.

Action de l'éther méthylique chloré sur le sodium-malonate d'éthyle; Cl. KLEBER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 246, p. 97 à 114). — La préparation de l'oxyde de méthyle monochloré qui se fait sans explosion, d'après M. Friedel (*Bull.*, t. 28, p. 171), est loin cependant d'être sans danger suivant l'auteur. Pour le préparer, il fait arriver le chlore sec, dilué dans CO^2 sec, et le gaz oxyde de méthyle en excès, dégagé de sa solution sulfurique par l'eau, puis, refroidi et desséché dans un long serpentín de 2 millimètres de diamètre, dans un cylindre de métal, et ensuite dans un second serpentín exposé à la lumière diffuse. Lorsqu'on est en possession d'une certaine quantité de produit brut, on peut y dissoudre de l'oxyde de méthyle et y faire arriver le chlore par un tube capillaire. Le produit brut renferme, outre l'éther monochloré, des produits chlorés supérieurs et le chlorhydrate d'éther méthylique décrit par M. Friedel; on se débarrasse de celui-ci par une ébullition prolongée au réfrigérant à reflux, puis des produits supérieurs par distillation fractionnée.

Action sur le sodiummalonate d'éthyle. — On fait agir 23 grammes de sodium sur 160 grammes d'éther malonique additionné de 1,500 grammes d'éther anhydre, puis on ajoute au produit de la réaction 80^{gr},5 d'éther méthylique chloré (bouillant à 50°,5). La réaction est assez énergique et l'éther entre en ébullition. On achève la réaction en chauffant au bain-marie, on ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est séparé. On décante la solution éthérée et on la distille après l'avoir déshydratée par du sulfate de sodium anhydre. On obtient ainsi une huile qui ne bout pas sans décomposition. Traitée par le sodium en excès, dissoute dans l'alcool absolu, elle donne, après séparation d'une masse saline déliquescence et distillation de l'alcool, un liquide incolore passant entre 238 et 243°, répondant à la formule $C^{11}H^{20}O^6$, et donnant par la saponification un acide $C^7H^{12}O^6$, qui est l'acide diméthoxydiméthylmalonique $C(CH^3.O.CH^3)^2(COOH)^2$. Son éther est sans doute formé d'après l'équation :



Les sels de cet acide sont très hygroscopiques ou gommeux. Lui-même cristallise en prismes tricliniques, très solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, peu dans le chloroforme, fusibles à 136-138°. Chauffé lentement, il se décompose déjà à 120°, rapidement à 140°, en perdant CO^2 et de l'alcool méthylique. Le résidu est l'acide méthoxyméthacrylique $CH^3 = C < \begin{smallmatrix} CH^3.O.CH^3 \\ COOH \end{smallmatrix}$.

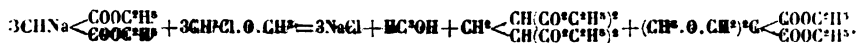
C'est un liquide distillant à 235-240°, soluble dans l'eau, ainsi que tous ses sels. Le sel d'argent $C^7H^7AgO^6$, le moins soluble, cristallise en aiguilles. L'acide iodhydrique convertit cet acide en iodure de méthyle, acide isobutyrique et eau.

La masse saline, formée en même temps que l'éther diméthoxydiméthylmalonique, a été neutralisée par HCl, épuisée par l'éther pour enlever l'éther qui l'accompagne encore, puis précipitée par le chlorure de baryum. Le précipité, décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique, donne une solution qu'on ne peut évaporer que dans le vide, car elle dégage CO^2 déjà à une douce chaleur. Le résidu de l'évaporation est une masse porcelanée, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, mais cristallisable dans l'éther absolu. C'est un acide se décomposant à 163° avec effervescence. Il a pour composition $C^7H^8O^6$ et constitue l'acide méthène-dimalonique $\begin{smallmatrix} CO^2H \\ CO^2H \end{smallmatrix} > CH-CH^2-CH < \begin{smallmatrix} CO^2H \\ CO^2H \end{smallmatrix}$. Ses sels alcalins sont cristallins et très déliquescents. Les sels de baryum, de cal-

cium, de plomb, avec la formule générale $C^{17}H^{14}M^{12}O^8 + 2H^2O$, sont des précipités obtenus par double décomposition. Les sels acides des métaux alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool, mais en se dédoublant partiellement en sel neutre et acide libre. L'éther tétréthylque $C^8H^{16}(CO^2C^2H^5)^4$ (action de HCl sur le sel de baryum délayé dans l'alcool absolu) est un liquide distillant à 240° dans le vide. Le sodium agit sur cet éther pour donner un dérivé sodique, que l'iodure d'éthyle transforme en éther éthylméthènedimalonique $C^{17}H^{28}O^4$, liquide distillant à $245-250^\circ$ dans le vide.

Chauffé à 180° , l'acide méthènedicarbonique perd $2CO^2$ et fournit l'acide glutarique $CH^3 \begin{smallmatrix} CH^3 \cdot COOH \\ CH^3 \cdot COOH \end{smallmatrix}$, fusible à $97-98^\circ$.

En terminant, l'auteur revient sur la réaction première entre l'éther méthylque chloré et l'éther sodiummalonique et est amené à la représenter par l'équation :



ED. W.

Action de l'éther bichloré sur le phénol : éthényl-triphénol ou acide isoleucorosolique ; J. WISLICENUS et H. REINHARDT (*Lieb. Ann. ch.*, t. **243**, p. 153).

— Quand on fait réagir 1 molécule d'éther bichloré sur 3 molécules de phénol, il se dégage 1 molécule d'acide chlorhydrique et 1 molécule de chlorure d'éthyle, qui prend naissance par l'action de cet acide sur l'alcool naissant. On distille ensuite au bain-marie pour chasser l'éther bichloré inattaqué ; le contenu du ballon se prend en masse par refroidissement. On traite cette masse par une lessive alcaline qui dissout presque tout, on filtre la solution et on décompose par l'acide chlorhydrique. Le précipité floconneux ainsi obtenu et distillé dans la vapeur d'eau pour éliminer l'excès de phénol, redissous dans la potasse, est reprécipité par l'acide chlorhydrique.

Quand on fait réagir le phénol sur l'éther bichloré molécule à molécule, il se forme un corps insoluble dans la potasse, qui n'a pu être purifié.

Pour rechercher si le nouveau corps soluble dans la potasse contenait réellement trois oxhydriles, on l'a transformé en triacétate en le faisant bouillir pendant vingt heures au réfrigérant ascendant avec cinq fois son poids d'anhydride acétique.

Le triacétate est insoluble dans la lessive de potasse, ainsi que

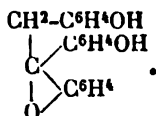
dans l'eau et la ligroïne : il est soluble au contraire dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, la benzine, l'aniline et le phénol. Il ne se colore pas à l'air.

Oxydation de l'éthényltriphérol ; acide isorosolique. — On dissout l'éthényltriphérol dans l'acide acétique et on ajoute un peu plus d'une molécule de chlorure ferrique, puis on fait chauffer quatre à cinq heures au réfrigérant ascendant.

Quand l'opération est terminée, on lave le tout dans l'eau ; le précipité brun rouge qui se forme est lavé à l'eau et repris par la potasse étendue. Il se fait une solution d'un beau pourpre, qu'on débarrasse d'un peu d'oxyde de fer par filtration et qu'on précipite par l'acide chlorhydrique.

On obtient après purification une poudre amorphe, carmin foncé, peu soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble à chaud. Une solution alcoolique teint directement la soie et la laine en rouge de Bordeaux un peu brun.

L'acide sulfurique fumant dissout même à froid l'acide isorosolique : l'addition d'eau le reprécipite inaltéré. Cet acide a pour constitution :



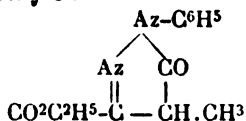
L'acide chromique transforme également le triphénoléthane en acide isorosolique, mais la purification du produit est beaucoup plus laborieuse.

Sur les éthers méthyl- et éthyl-oxalacétiques ; E. ARNOLD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 346, p. 329 à 338). — On prépare ces éthers comme l'éther oxalacétique (*Bull.*, t. 48, p. 961, et t. 49, p. 143), en faisant agir le sodium sur un mélange d'éther oxalique et d'éther propionique pour le premier, d'éther butyrique pour le second.

L'éther méthyl-oxalacétique $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5\text{-CO CH}(\text{CH}_3)\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ est une huile incolore, insoluble dans l'eau, douée d'une faible odeur et distillant à 137-138° sous une pression de 23 millimètres. Sa solution alcoolique est colorée en rouge par Fe^2Cl^6 . Elle donne avec la phénylhydrazine une combinaison en lamelles fusibles à 99-100° et que l'alcool décompose à 120°, d'après l'équation :



Le produit de dédoublement est le 1-phényle-4-méthyle-5-pyrazolone-3-carbonate d'éthyle :



Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 118-119°. L'acide correspondant $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^3$ cristallise en lamelles et fond à 220-221°.

La potasse alcoolique dédouble l'éther méthylloxalacétique en acide oxalique, acide propionique et alcool. L'acide sulfurique le transforme, avec dégagement de CO^2 et élimination d'alcool, en *acide propionyleformique* $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{-CO COOH}$ (Claisen et Moritz, t. 36, p. 335). Cet acide donne avec la phénylhydrazine une combinaison qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 144-145° et dont l'éther se transforme très facilement en *éther scatolcarbonique* $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}^3) \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} > \text{C.CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ par l'action du chlorure de zinc. L'éther scatolcarbonique cristallise en aiguilles et fond à 133-134°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et la benzine. L'*acide scatolcarbonique* $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AzO}^3$, obtenu par saponification de l'éther, fond à 163-164° et cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches qui se dédoublent peu au delà de leur point de fusion en CO^2 et scatol. Cet acide est différent de celui décrit par M. Salkowski.

L'éther méthylloxalacétique prend aussi naissance, mais en faible quantité, dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'éther sodium-oxalacétique.

L'*éther éthyloxalacétique* $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}(\text{C}^2\text{H}^5).\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ est une huile distillant à 136-138° sous une pression de 20 millimètres.

ED. W.

Action du sodium sur le butyrate et sur l'isobutyrate d'éthyle; ROD. BRÜGGEMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 246, p. 129 à 160). — Cette action ne conduit pas à des dérivés butyryle-butyriques, c'est-à-dire qu'elle n'a pas lieu comme pour les éthers acétique et propionique. Le sodium ne se dissout que très lentement, et sans dégagement de gaz, dans le butyrate d'éthyle. Il se forme divers sels de sodium et des produits oléagineux, parmi lesquels des éthers et des acétones.

Les sels de sodium sont ceux d'un *acide éthyl-* ou *éthylène-butyrique* $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$ ou $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$, distillant à 198-202°, et d'un *acide*

éthylène-butylène-butyrique (ou *éthylène-butylène-butyrique* $C^{10}H^{16}O^2$, qui distille à $305-307^\circ$, et qui cristallise lentement en longues aiguilles fusibles à $52^\circ,5$. La partie huileuse distille à partir de 115° jusqu'au delà de 360° . Le thermomètre ne reste stationnaire qu'à 145° , température à laquelle passe du *dipropyl-carbonyle*; il s'élève alors rapidement jusqu'à $230-240^\circ$, et il passe l'éther d'un acide $C^{14}H^{24}O^2$, représentant un acide dibutyrique dans lequel de l'éthylène et du butylène remplacent chacun deux atomes d'hydrogène $(C^3H^5)^2C^2H^4.C^4H^8(CO^2H)^2$; cet acide ne distille pas sans décomposition. Les portions de 240 à 250 renferment en outre l'*éthylène-dipropylcarbonyle* $CO(C^3H^5)_2C^2H^4$; enfin, de 300 à 310° passe une acétone $C^{17}H^{18}O$, l'*éthylène-dibutylène-dipropylcarbonyle*, distillant à $300-304^\circ$.

L'action du sodium sur l'éther isobutyrique conduit à des résultats analogues; il ne se forme pas d'acide à trois atomes d'oxygène, mais des dérivés de l'acide isobutyrique, à savoir: un *acide isobutylisobutyrique* $C^8H^{16}O^2$ cristallisable à 0° en grandes tables fusibles à 18° ; il distille à 215° un acide liquide bouillant à $207-210^\circ$, qui paraît être un mélange d'*acide éthylisobutyrique* $C^6H^{12}O^2$ et d'*acide isobutylbutyrique*. Ces acides sont contenus dans le produit brut à l'état d'éthers, auxquels est mélangée une acétone, la *di-isobutyrone* $C^{14}H^{24}O^2$, distillant à $264-268^\circ$. Les sels de sodium formés paraissent fournir un mélange d'*acides éthylène- ou éthylène-isobutyrique* $C^6H^{10}O^2$ et d'*acide isobutylène-isobutyrique* $C^8H^{14}O^2$.

Ces résultats sont contraires à ceux signalés par Mlle Olga Wohlbrück (*Bull.*, t. 49, p. 492) et que discute l'auteur à la fin de son mémoire.

ED. W.

Sur la formation d'acide aneccharique comme moyen de reconnaître la présence du dextrose dans le raffineose, et dans d'autres hydrates de carbone, et sur la formation du furfurel comme moyen de reconnaître l'arabinose; R. GANS, W.-E. STONE et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2148). — Les auteurs se sont proposé de trouver des réactions caractéristiques pour chaque sucre en particulier, destinées à fournir des renseignements dans les cas où les réactifs généralement employés ne permettent pas de se prononcer nettement; comme par exemple lorsqu'on a affaire à un mélange fournissant des dérivés phénylhydrazinés ayant des points de fusion identiques ou très voisins. On peut chercher à trouver pour d'autres sucres une réaction ana-

logue à celle du galactose, qui fournit de l'acide mucique lorsqu'on le traite par l'acide azotique.

Lorsqu'on traite le dextrose, ou un hydrate de carbone donnant du dextrose par ébullition avec les acides étendus (hydrolyse), par six fois son poids d'acide azotique de densité 1,15, on obtient de l'acide saccharique, dont le sel d'argent peut être facilement caractérisé par un dosage d'argent. Aucun autre sucre, lévulose, galactose, sorbose, arabinose, ne donne lieu à la formation d'acide saccharique. En traitant 200 grammes de raffinose par ce procédé, les auteurs ont pu y déceler la présence de dextrose.

Le salep fournit par hydrolyse du dextrose, qui a été caractérisé de même, et un autre sucre, l'isomannitose, qui présente toutes les propriétés du mannose de MM. Fischer et Hirschberger; son dérivé phénylhydraziné, $C^{12}H^{18}Az^2O^5$, fond à 188°.

Les auteurs ont également reconnu que l'arabinose et les matériaux qui servent à préparer ce sucre ne donnent pas d'acide lévulique lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique; ils diffèrent encore des autres hydrates de carbone par ce fait que, tandis que ceux-ci, distillés avec de l'acide sulfurique de concentration convenable, ne donnent que des traces de furfural, ils en fournissent une quantité très notable. Ce furfural peut, par des distillations partielles en présence de sel marin, être concentré dans une faible quantité de liquide, et transformé par l'ammoniaque en *furfuramide*. L'arabinose fournit 20 0/0 de furfuramide, et les gommés, dont on extrait l'arabinose, en donnent de 5 à 9 0/0.

Plusieurs substances qui, traitées par l'acide sulfurique, fournissent du furfural, semblent renfermer l'arabinose ou ses dérivés; les auteurs en ont constaté la présence dans la drêche du malt, ainsi que dans le coing.

A. FB.

Sur la formation de l'acide lévulique; une réaction des véritables hydrates de carbone; C. WENNER et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 314). — On admet généralement comme caractérisant les hydrates de carbone :

- 1° La propriété de fermenter avec la levure de bière ;
- 2° L'activité optique ;
- 3° La propriété de réduire la liqueur de Fehling ;
- 4° La coloration en jaune par les alcalis ;
- 5° La réaction avec la phénylhydrazine ;
- 6° Les réactions colorées avec les alcools et acides aromatiques, avec l'acide diazobenzènesulfonique, etc., etc.

Quand un corps possède toutes ces propriétés, on peut admettre avec certitude que ce corps est un hydrate de carbone ; mais si quelques-unes manquent, il y a doute. L'auteur prétend avoir trouvé une réaction caractéristique de tous les véritables hydrates de carbone.

Quand on les fait bouillir avec les acides minéraux étendus, tous les vrais hydrates de carbone sans exception et ces substances seules se transforment en un mélange de matières humiques, d'acide formique et d'acide lévulique.

La présence de ce dernier acide est absolument caractéristique.

Voici comment il convient d'opérer pour ne pas laisser inaperçues de petites quantités d'acide lévulique.

On fait chauffer dans un ballon une partie de la substance en question avec un grand excès d'acide chlorhydrique à 20 0/0 (de densité 1,09 à 1,10). On fait chauffer au bain-marie pendant vingt heures. Il est bon de souder un long tube de verre au col du ballon pour éviter l'emploi du caoutchouc.

Quand la réaction est terminée, on filtre pour éliminer la matière humique et on agite le liquide avec de l'éther.

Avant de distiller ce dissolvant, on le filtre sur un filtre sec pour retenir les traces de liquide aqueux qui pourrait être entraîné. Une fois l'éther distillé, on met le résidu de la distillation dans une capsule de porcelaine, qu'on met dans une étuve à air à 100°. On l'y abandonne une demi-heure ou une heure, jusqu'à ce que son odeur fortement acide ait disparu.

On examine ensuite la conduite du résidu vis-à-vis de la liqueur de Fehling ; on voit aussi s'il donne de l'iodoforme avec l'iode et la soude ; enfin si toutes ces réactions ont été positives, on transforme en sel de zinc l'acide lévulique qui y est contenu.

Le résidu est à cet effet repris par l'eau ; on filtre la solution aqueuse et on la fait digérer pendant quelques heures à une douce chaleur avec un léger excès d'oxyde de zinc. On filtre ensuite, on fait bouillir avec du noir animal la solution ainsi obtenue, on filtre de nouveau et l'on évapore jusqu'à ce que le lévulate de zinc se prenne en une masse cristalline. On lave ensuite ce sel avec l'éther alcoolique et on traite la solution concentrée par le nitrate d'argent.

Le sel d'argent peu soluble cristallise en hexagones caractéristiques. Quand le sel n'est pas complètement pur, il se dépose souvent en même temps de l'argent réduit.

Voici les résultats fournis par cette méthode :

10 grammes de glucose ont donné 2 grammes de matière humique et environ 1^{er},3 de lévulate de zinc pur.

10 grammes d'amidon ont donné 2^{gr},5 de matière humique et 2 grammes de lévulate de zinc.

3^{gr},5 de sorbose (sorbine) pur cristallisé ont donné 1^{gr},5 de matière humique et une très faible quantité de lévulate d'argent.

10 grammes de salicine ont donné 3^{gr},5 de lévulate de zinc en masse amorphe.

5 grammes d'amygdaline ont donné 0^{gr},3 de substance humique et un peu de lévulate de zinc.

Toutes ces substances déjà connues comme hydrates de carbone ou comme glucosides fournissent donc de l'acide lévulique en quantité variable.

Au contraire certains corps qu'on savait avec certitude ne pas être de véritables hydrates de carbone n'ont pas fourni d'acide lévulique, ce sont : l'inosite, l'isosaccharine, la saccharine, la méthylénitane ou formose de Lœw, la phloroglucine.

Enfin les auteurs se sont servis de cette réaction dans le but de décider si ces substances étaient oui ou non des glucosides ou des hydrates de carbone.

La *carmine*, qui réduit la liqueur de Fehling, mais ne fermente pas, n'a pas abandonné de substance humique ; la partie soluble dans l'éther donnait la réaction de l'iodoforme et colorait en violet la liqueur de Fehling.

Son sel de zinc a cristallisé, mais le sel d'argent correspondant se présente sous forme de flocons blancs formés de petites aiguilles tout à fait différentes du lévulate d'argent ; de plus la teneur en argent est trop faible.

La *santonine* est généralement considérée comme un glucoside. Après le traitement à l'acide chlorhydrique, le contenu du ballon s'est fortement coloré en vert, la liqueur qu'il contient réduit la liqueur de Fehling. L'extrait éthéré constitue une masse amorphe présentant la réaction de l'iodoforme, mais ne contenant pas d'acide lévulique.

Le *tannin*, que beaucoup d'auteurs ont considéré comme un glucoside, ne fournit ni iodoforme, ni acide lévulique.

La *chondrine*, ou substance des cartilages, est réputée donner du glucose dans un dédoublement sous l'influence des acides étendus et chauds. La liqueur éthérée contient en effet de l'acide lévulique, c'est donc un glucoside.

Au contraire l'*élastine* et la *caséine* donnent dans les mêmes conditions un extrait éthéré fournissant les réactions de l'iodoforme, mais ne contenant pas d'acide lévulique.

La *fibrine* a donné également des résultats négatifs.

Le *sang* contient du glucose ; les auteurs se sont servis de leur réaction dans le but de le déceler.

2 litres de sang de bœuf ont été décomposés par une petite quantité d'acide chlorhydrique et coagulés au bain-marie. On presse ensuite le coagulum et on filtre la liqueur, après l'avoir portée à l'ébullition pour se débarrasser des matières albuminoïdes : la liqueur filtrée réduit la liqueur de Fehling et dévie également vers la gauche. On la purifie à l'aide de sulfate ferreux et de carbonate de plomb, et enfin on la réduit à un faible volume. A ce moment on traite cette solution par l'alcool absolu pour éliminer les sels inorganiques. La liqueur filtrée et évaporée contenait 0gr,53 de résidu. Ce résidu fournit une petite quantité de lévulate d'argent bien cristallisé.

L'*urine normale* ne donne que des traces d'acide lévulique.

Quand on broie des pommes de terre avec de l'eau, qu'on soumet la masse à la presse, puis le liquide à la filtration, ce liquide contient un hydrate de carbone qui donne une quantité notable de lévulate d'argent.

L'acide pipérique n'a pas donné d'acide lévulique. L. SV.

Action des acides chauds sur le méthylénitane (soi-disant formose de Löw) ; C. WEHMER et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 243, p. 334). — Le produit qui prend naissance par l'action de la chaux ou de la baryte sur l'aldéhyde formique et que Bouleadow a nommé *méthylénitane* donne, quand on le fait chauffer avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, non pas de l'acide lévulique, mais de l'acide lactique.

Löw a obtenu, en partant de la chaux à froid et de l'aldéhyde formique, un produit du même genre auquel il a trouvé les réactions du glucose et auquel, pour ces raisons, il donne le nom de *formose* ; le zinc et l'étain lui ont fourni un second produit analogue, qu'il a nommé *pseudoformose*.

On a saturé un lait de chaux fraîchement préparé avec trois ou quatre pour cent d'aldéhyde formique, et l'on a laissé digérer le mélange à la température du laboratoire. Ensuite on a filtré. Le temps nécessaire à la condensation du produit est variable ; on s'aperçoit qu'elle est faite à ce que le produit réduit fortement la liqueur de Fehling, ce que ne fait pas l'aldéhyde formique.

Quand la réaction est terminée, on sature par l'acide oxalique, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse. On décompose alors par l'alcool, qui précipite le formiate de chaux, et l'on filtre à

nouveau. On évapore à sec, on dissout le résidu dans l'eau et l'on traite par l'acide oxalique, pour se débarrasser complètement de la chaux. La liqueur filtrée est alors évaporée au bain-marie, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, enfin dissoute dans l'alcool et précipitée par l'éther. Il se précipite un sirop sucré, légèrement impur, ressemblant à la glycérine ordinaire. Il est légèrement coloré en jaune ou en brun. On le fait sécher sur l'acide sulfurique dans le vide ; on l'obtient facilement sous forme d'un corps solide devenant gommeux à l'air humide.

A l'analyse il a donné aux auteurs la formule $C^{12}H^{14}O^{11}$, tandis que Lœw indique $C^6H^{12}O^6$ pour le corps séché à la température ordinaire, et $C^6H^{10}O^5$ pour le même corps séché à 90° . Tollens a autrefois indiqué $C^6H^{10}O^5$ pour le méthylénitane séché à 100° .

Dans aucun cas cette substance n'a formé d'acide lévulique.

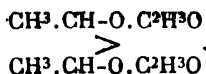
Les auteurs concluent de leurs recherches que le formose n'est pas un véritable hydrate de carbone et préfèrent lui donner le nom de méthylénitane.

L. BV.

Action de l'ammoniaque sur l'oxyacétate d'éthylidène ; A. GEUTHER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 245, p. 101).

— L'oxyacétate d'éthylidène (t. 45, p. 153) est décomposé par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique. Mais ce n'est pas la combinaison hydroxylée correspondante qui prend naissance. Les produits sont de l'acétamide et l'hydrate de tétravinyllammonium $(C^2H^3)^4Az.OH$ résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde (Heintz et Wislicenus).

L'oxyacétate d'éthylidène a donc une constitution analogue à celle de l'acétate, soit



ED. W.

Sur le propiopropionate de méthyle ; C. FINGEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 245, p. 84 à 95). — L'auteur a opéré comme M. Israël pour la préparation du propiopropionate d'éthyle (t. 46, p. 755). On dissout 6 grammes de sodium dans 100 grammes de propionate de méthyle à une température qui ne doit pas dépasser 77° , puis distillant et traitant de nouveau le produit distillé par le sodium. Le résidu de la distillation est traité par l'acide acétique étendu d'eau, en quantité un peu supérieure à celle qu'exige le sodium employé. On rectifie finalement, après dessiccation, l'huile qui se sépare ainsi.

Le propiopropionate de méthyle $CH_3-C \begin{array}{l} \diagup COH-CH^3.CH^3 \\ \diagdown COOCH^3 \end{array}$ bout à

187° (corrigé), densité à 20° = 1,070. Il se forme en même temps une petite quantité de produit distillant à 207-215°, et qui est sans doute un éther propiopropionique diméthylé $C^9H^{16}O^3$.

Action de l'ammoniaque. — L'éther méthylrique a été agité pendant un jour avec 2 volumes 1/2 d'ammoniaque aqueuse concentrée; les 2/3 environ se dissolvent; le reste est converti en une amide oléagineuse incristallisable $C^7H^{13}AzO^2$. Quant à la solution aqueuse, elle abandonne, par évaporation sur l'acide sulfurique, une substance jaunâtre cristalline et très hygroscopique, qui fond à 82°, et qui a pour composition $C^{13}H^{22}Az^2O^4$.

Action de la soude. — Le propiopropionate de méthyle se dissout lentement dans la soude (prise en quantité théorique). En distillant la solution, on obtient un liquide acétonique qui se fractionne en deux portions : la première distillant à 79-82°; la seconde à 98-102°. Ce sont sans doute le méthyléthylcarbonyle C^4H^8O et le diéthylcarbonyle $C^5H^{10}O$.

Action de l'éthylate de sodium et de l'iodure de méthyle. — Le produit principal est le *méthylpropiopropionate de méthyle* $C^8H^{14}O^3$ qui distille à 193-196°. Au commencement de la distillation du produit brut, il passe un liquide qui, après rectification, bout à 99-102° et qui est le diéthylcarbonyle. Celle-ci se produit aussi en petite quantité lorsqu'on prépare l'*éthylpropiopropionate de méthyle* $C^9H^{16}O^3$, qui est un liquide à odeur aromatique, bouillant à 208°, et qu'on obtient en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle. Si on remplace celui-ci par l'iodure de propyle, on obtient le *propyle-propiopropionate de méthyle* $C^{10}H^{18}O^3$, liquide incolore, très aromatique, bouillant à 219-220°. Les produits secondaires sont le diéthylcarbonyle et le dipropylcarbonyle (d'après son point d'ébullition situé à 143-146°).

L'*isobutylpropiopropionate de méthyle* $C^{11}H^{20}O$, obtenu de même, bout à 230-231°.

ED. W.

Sur quelques dérivés de la triméthylène-diamine:
S. GABRIEL (*D. ch. Ges.*, t. 22, p. 224). — L'auteur a essayé de préparer des dérivés halogénés de la triméthylène-diamine en partant de la β -oxytriméthylène-diphthalimide $CH(OH)(CH^2AzC^8H^4O^2)_2$ fusible à 204°, résultant de l'action de l' α -dichlorhydrine sur le phthalimide-potassium. L'action de l'acide chlorhydrique fumant ou de l'acide bromhydrique de 1.49 de densité ne lui a fourni que les chlorhydrate et bromhydrate de la β -oxytriméthylène-diamine. Par contre, en chauffant en tube scellé pendant quatre heures à 200-210° un mélange de la diphthalimide ci-dessus et d'acide brom-

hydrique fumant, saturé à 0°, il se forme le *bromhydrate de la β -bromotriméthylène-diamine* $\text{CHBr}(\text{CH}^3.\text{AzH}^3.\text{HBr})^3$, qui cristallise en petites tables quadratiques, peu solubles dans l'alcool absolu, facilement solubles dans l'eau.

L'auteur décrit plusieurs sels (picrate, sels d'or, de platine, ferrocyanure) qui caractérisent cette diamine bromée. F. R.

Sur le méta-crésol; A. CLAUS et J. HIRSCH (*J.f.prakt. Ch.*, t. 39, p. 59). — Tandis que la méta-crésol, traité par le chlore en solution chloroformique et en présence de fer, donne de la trichlorotoluquinone, avec le brome il fournit du tribromométa-crésol $\text{C}^6\text{HCH}^3_{(1)}\text{OH}_{(3)}\text{Br}^3_{(2.4.6)}$. Ce corps fond à 82° et donne des sels alcalins peu stables. Son éther éthylé fond à 36° et le dérivé acétylé à 68°. Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il fournit facilement de la toluquinone; en présence d'acide acétique, on obtient un mélange de toluquinone polybromée; tandis que par le bichromate et l'acide sulfurique il se fait principalement de la *dibromotoluquinone* $\text{C}^6\text{HCH}^3_{(3)}\text{O}^2_{(1.4)}\text{Br}^2_{(2.6)}$ fusible à 115°. Elle se présente sous forme de cristaux qui se subliment à partir de 80° et sont facilement volatils dans la vapeur d'eau.

L'acide sulfureux les transforme en dibromotoluhydroquinone qui fond à 117° et se colore rapidement à la lumière.

Le tribromométa-crésol est de même transformé par l'acide nitrique fumant en dibromotoluquinone, mais si on ajoute à froid l'acide nitrique à une solution acétique de ce corps, il se fait un dérivé nitré $\text{C}^6\text{HOH}_{(1)}\text{CH}^3_{(3)}\text{AzO}^2_{(4)}\text{Br}^2_{(2.6)}$ qui fond à 143°.

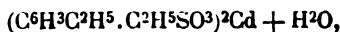
On n'a pu obtenir directement un dérivé monobromé du méta-crésol; au contraire, son éther acétique en donne facilement un qui fond à 83° et qui, saponifié par la potasse, fournit le bromométa-crésol 1.3.5 fusible à 56°.

Les deux nitrométa-crésols déjà obtenus par Stædel et Orth (*Bull.*, t. 39, p. 426), traités par le brome, ont fourni, l'un un dérivé dibromé fusible à 93° dont la constitution n'est pas établie; l'autre, qui fond à 127°, donne de même le nitrodibromocrésol fusible à 143°, ce qui lui assigne la formule $\text{C}^6\text{H}^3\text{OH}_{(1)}\text{CH}^3_{(3)}\text{AzO}^2_{(4)}$.

O. S. P.

Sur la para-diéthylbenzine; A. VOSWINKEL (*D. ch. Ges.*, t. 32, p. 515). — La p.-diéthylbenzine $\text{C}^6\text{H}^4\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}^5_{(1.4)}$ (*D. ch. Ges.*, t. 31, p. 2829) se forme en même temps que le dérivé méta, en faisant agir, d'après la méthode de Friedel et Crafts, le

bromure d'éthyle sur la benzine, en présence de chlorure d'aluminium. Elle bout à 182-183°, est fortement réfringente, et possède une odeur aromatique agréable et un poids spécifique de 0,8622. Traitée à l'ébullition par l'acide nitrique étendu, elle donne de l'acide p.-éthylbenzoïque et de l'acide téréphtalique. L'auteur en décrit les dérivés suivants : *P.-diéthylbenzine-sulfonate de cadmium*. — Ce sel, qui a pour composition



cristallise en prismes incolores. Il se prête bien à la séparation des acides p.- et m.-diéthylbenzine-sulfonés, celui de la combinaison méta étant très soluble dans l'eau.

P.-diéthylbenzine-sulfamide $C^6H^3(C^2H^5)C^2H^5.SO^3AzH^2$. — Aiguilles incolores, fusibles à 85°.

Tétrabromo-p.-diéthylbenzine $C^6.C^2H^5.C^2H^5.Br^4$. — Aiguilles fusibles à 112°.

Nitro-p.-diéthylbenzine $C^6H^3C^2H^5.C^2H^5AzO^2$. — Liquide lourd, coloré, bouillant vers 155° sous 23 millimètres de pression en se décomposant en partie.

Son produit de réduction l'*amido-p.-diéthylbenzine* distille à 140-142° à 20 millimètres de pression.

Acéto-p.-diéthylanilide $C^6H^3C^2H^5.C^2H^5Az < \begin{smallmatrix} C^2H^3O \\ H \end{smallmatrix}$. — Feuilletés fusibles à 99°.

P.-diéthylphénol $C^6H^3C^2H^5C^2H^5OH$ distille à 126-127° sous 17 millimètres de pression ; liquide plus lourd que l'eau.

P.-diéthylthiophénol $C^6H^4C^2H^5C^2H^5SH$. — Liquide incolore, d'une odeur très désagréable, distillant à 113° sous la pression de 18 millimètres.

F. R.

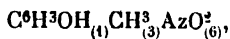
Action de l'azotite d'argent sur l'iodobenzine ; A. GEUTHER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 245, p. 99). — La réaction n'a lieu qu'à 135-150° en tubes scellés, mais ne donne pas lieu, comme on pouvait s'y attendre, à de la nitrobenzine. Il se forme beaucoup de bioxyde d'azote, qui exerce une forte pression. En reprenant le produit par l'alcool et faisant cristalliser la solution, on obtient de l'*acide picrique* ; l'azotite d'argent se transforme en iodure et argent métallique, ce dernier en plus grande quantité ; une partie de l'azotite a donc servi comme oxydant.

ED. W.

Sur les nitro-m.-crésols ; W. STAEDEL (*D. ch. Ges.*, t. 22, p. 215). — L'auteur a décrit précédemment deux mononi-

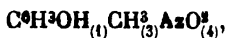
tro-m.-crésols fusibles à 56 et à 129°, obtenus par nitration du m.-crésol. Il a déterminé leur constitution en les transformant en o.- et p.-nitrotoluènes.

Le *nitro-m.-crésol volatil*, fusible à 56°, possède la formule



c'est un o.-nitro-m.-crésol.

Le *nitro-m.-crésol non volatil*, fusible à 129°, a la constitution :

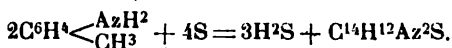


c'est un p.-nitro-m.-crésol.

Les éthers éthyliques de ces deux nitrocrésols fournissent par nitration un seul et même éther éthylique du dinitro-m.-crésol $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)_{(1)}\text{CH}^3_{(3)}\text{AzO}^2_{(4)}\text{AzO}^2_{(6)}$. F. R.

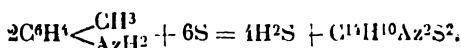
Action du soufre sur les toluidines ; L. GATTER-MANN (*D. ch. Ges.*, t. 22, p. 422).—L'auteur a repris, au point de vue scientifique, l'étude des thiotoluidines dont il est question dans plusieurs brevets.

Lorsqu'on chauffe 100 grammes de p.-toluidine avec 60 grammes de soufre au bain d'huile à 185°, il y a un fort dégagement d'hydrogène sulfuré qui cesse au bout de vingt-quatre heures. Le produit de la réaction, purifié, cristallise dans l'alcool et fond à 191° (thiotoluidine de Dahl). Ce produit renferme une quantité de soufre égale à celle que demande un sulfure de diamidoditolyle et quatre atomes d'hydrogène en moins. Il se formerait d'après l'équation :



La solution alcoolique de la thiotoluidine présente une belle fluorescence bleue. Ce corps donne par diazotation une combinaison $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{AzS}$ cristallisant dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 118-119°. Elle ne renferme par conséquent qu'un groupe AzH^2 . Le produit de la diazotation ne réagit ni avec le chlorure d'acétyle, ni avec l'iodure de méthyle. Soumise à la distillation sur la poudre de zinc la thiotoluidine fournit de la p.-toluidine.

Dans la réaction du soufre sur la toluidine il se forme en même temps une combinaison insoluble dans l'alcool, qui est la substance-mère de la primuline et qui prend probablement naissance d'après l'équation :

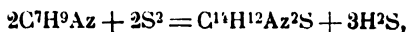


Ce composé, difficile à purifier, renferme donc une quantité de

soufre supérieure à la thiotoluidine. Lorsqu'on opère avec l'o.-toluidine, il se forme une base cristallisant dans l'alcool en feuillets jaunes, fusibles à 120° et possédant la même composition élémentaire que la base dérivée de la p.-toluidine. Elle donne avec le brome un produit d'addition cristallisant dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles jaunes, fusibles à 190°, et par l'action de l'acide nitreux, une base fusible à 48°.

F. R.

Sur la déhydrothiotoluidine; P. JACOBSON (*D. ch. Ges.*, t. 33, p. 330). — En faisant des recherches sur une matière colorante jaune connue dans l'industrie sous le nom de *primuline*, l'auteur a obtenu, en chauffant ce produit avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe à 190-205°, une base qui se distingue de la thiotoluidine en ce qu'elle renferme 4 atomes d'hydrogène de moins, et pour laquelle il propose le nom de *déhydrothiotoluidine*. Il a déjà été question de cette base dans un ancien brevet de Dahl et C^{ie} qui l'obtenaient en faisant réagir une molécule de soufre sur 2 molécules de toluidine, ainsi que dans un brevet de F. Bayer pour la préparation d'une dithioparatoluidine. La déhydrothiotoluidine possède la formule C¹⁴H¹⁰AzS(AzH²), car, d'après la remarque qu'en avait déjà faite Dahl, la moitié seulement de son azote est susceptible d'être diazotée. En chauffant avec de l'eau la combinaison diazoïque, on obtient un phénol C¹⁴H¹⁰AzS(OH) qui n'est plus modifié par l'acide nitreux et dans lequel 1 atome d'hydrogène (celui de l'hydroxyle) peut être remplacé par l'acétyle. L'auteur se propose de rechercher quel est le groupement atomique de la base en question. La déhydrothiotoluidine, qu'on obtient le mieux en chauffant au bain d'huile pendant dix-huit heures à 180-190°, puis pendant six heures à 200-220°, 2 molécules de soufre avec 2 molécules de toluidine, d'après l'équation :



cristallise dans l'alcool en aiguilles presque incolores, fusibles à 190-191°. Elle est assez soluble dans l'alcool bouillant, difficilement soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans la benzine et dans l'éther. Toutes ces solutions présentent une belle fluorescence bleue. Elle se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré en un liquide orange, qui laisse déposer par addition d'eau des flocons faiblement colorés en jaune.

Le *phénol* correspondant C¹⁴H¹⁰AzS(OH) cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 255-256°. Il est à peine soluble dans la benzine et l'éther, assez soluble dans l'alcool

bouillant ; sa solution dans les alcalis est douée d'une belle fluorescence bleue. Sa combinaison acétylique $C^{14}H^{10}AzS(O.CO.CH^3)$ cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à $131-132^\circ$; elle est facilement saponifiée par une solution alcoolique de soude et ne subit aucune modification lorsqu'on la chauffe plusieurs heures à $190-200^\circ$ avec de l'anhydride acétique. F. R.

Sur les acides nitro-oxy-cinnamiques; G. LUFF (*D. ch. Ges.*, t. 22, p. 291).—On obtient les acides nitro-oxy-cinnamiques en nitrant la benzaldéhyde, transformant la nitrobenzaldéhyde, par fusion avec de l'anhydride acétique ou de l'acétate de sodium, en acide nitrocinnamique, qu'on réduit ensuite en acide amido-cinnamique. Ce dernier étant nitré, diazoté, puis bouilli avec de l'eau, fournit quatre acides nitro-oxy-cinnamiques renfermant tous le groupe hydroxyle en position méta par rapport au groupe carboxyle.

L'auteur, en modifiant les conditions générales de la réaction, a pu préparer et séparer ces quatre isomères, dont il a déterminé la constitution, en les transformant par oxydation en acides nitro-oxy-benzoïques connus eux-mêmes depuis longtemps. Les quatre acides en question sont :

1° Acide *p.-nitro-m.-oxycinnamique*



fusible à 248° , insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans l'alcool chaud ;

2° Acide *o.-nitro-oxycinnamique* 1.3.6, fusible à 216° , insoluble dans l'eau froide, très facilement soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool ;

3° Acide *o.-nitrocoumarique* 1.3.2, fusible à 218° , difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, l'acide acétique cristallisable, l'alcool et l'éther, doué d'une saveur douce ;

4° Acide *m.-nitrocoumarique* 1.3.5, facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable, l'alcool et l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'éther et dans l'alcool étendu. F. R.

Préparation des acides nitrophénylglycoliques; C. ENGLER et O. ZIELKE (*D. chem. Ges.*, t. 22, p. 207).

— Les auteurs ont préparé l'acide *o.-nitrophénylglycolique* fusible à 140° , soit par l'action des alcalis étendus sur l' ω -bromo-*o.-nitro*-acétophénone, soit par saponification, au moyen de l'acide sulfu-

rique, de l'éther méthylque de l'acide en question. Cet éther s'obtient lui-même en introduisant peu à peu, en refroidissant et en agitant, de l'acide chlorhydrique à un mélange de cyanure de potassium bien sec et d'une solution d'o.-nitrobenzaldéhyde dans l'éther; on ajoute à la solution étherée de l'alcool méthylque en excès et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique. L'éther méthylque se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, moins bien dans la ligroïne, et fond à 74°,5.

L'acide *p.-nitrophénylglycolique* a été aussi préparé par les auteurs au moyen de cette dernière méthode. Il se dissout facilement dans l'eau et fond à 126°. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont facilement solubles; son éther éthylique cristallise en aiguilles incolores, fusibles vers 75-76°; son éther méthylque, en prismes fusibles à 87°.

F. R.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde cuminique:
C. UEBEL (*Lieb. Ann.*, t. 245, p. 289 à 310). — La *cuményl-aniline* $C^8H^7 \cdot C^6H^4 \cdot CH = AzC^6H^5$ (1), qui résulte de l'action de l'aldéhyde cuminique (cuminol) sur l'aniline, fixe H^2 par l'action de l'amalgame de sodium sur sa solution alcoolique, et est converti en *cumylaniline* $C^8H^7C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot AzHC^6H^5$ qui cristallise dans l'alcool étheré en tables anorthiques ou en prismes (mesures de M. Groth) fusibles à 41°,5. Pour obtenir son chlorhydrate pur, il faut ajouter de l'alcool chlorhydrique à la solution étherée de la base, puis faire cristalliser le précipité cristallin dans l'alcool aqueux, qui l'abandonne par l'évaporation en fines aiguilles. Traitée en solution étherée par l'acide azoteux en excès, la base fournit à basse température une *nitrosamine* $C^{10}H^{13}Az(AzO)C^6H^5$ qui se sépare en petites aiguilles jaunes, fusibles à 94°,5.

Cuményle-toluidine $C^{10}H^{13} = AzC^6H^5$. — Produite par l'action de l'aldéhyde cuminique sur la *p.-toluidine* en solution alcoolique, cette amine cristallise en tables transparentes fusibles à 51°, sans doute anorthiques. Elle ne donne pas de sels. L'amalgame, de sodium la convertit en *cumyletoluidine* $C^{10}H^{13} \cdot AzHC^7H^7$, qui cristallise en grandes et belles tables du type anorthique, fusibles à 36°, et qui distille dans le vide vers 200°. Le chlorhydrate cristallise en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau chaude, plus solubles dans l'alcool. La base *nitrosée* $C^{10}H^{13}Az(AzO)C^7H^7$ cristallise en prismes jaunes et fond à 67°.

(1) L'auteur emploie le terme cumin... pour les dérivés renfermant le radical C^6H^4 , et cuményle pour le radical C^6H^5 (le thymyle de Gerhard).

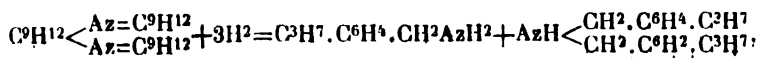
Cuménylamidophénol $C^{10}H^{12}.AzC^6H^4(OH)$. — La réaction de l'aldéhyde cuminique sur l'amidophénol en solution alcoolique s'établit instantanément, et le produit de la réaction se dépose par le refroidissement en aiguilles déliées vertes, orthorhombiques, fusibles à 183° en se décomposant. Traitée par l'amalgame de sodium, cette amine en solution alcoolique fournit le *cumylamidophénol* $C^{10}H^{13}.AzH.C^6H^4(OH)$. Par la distillation l'oxyamine reste dissoute dans le résidu alcalin et s'en sépare par un courant de CO^2 en paillettes grises, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à $107-108^\circ$. Sa combinaison sodique est soluble dans l'eau avec une couleur rouge. Le *chlorhydrate* cristallise en paillettes blanches peu solubles. La nitrosamine correspondante est un précipité cristallin jaune brun.

ALDÉHYDE CUMINIQUE ET DIMÉTHYLE-P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. — La réaction est très énergique et fournit un produit de condensation jaune $C^{10}H^{12}=AzC^6H^4Az(CH^3)^2$, qui cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique en fines aiguilles opaques, ou dans l'alcool éthéré en prismes plus compacts. Il fond à $100^\circ,5$, est insoluble dans l'eau et dédoublé par les acides aussi bien que par les alcalis.

La *cumylamidodiméthylanilino* $C^{10}H^{13}.AzH.C^6H^4.Az(CH^3)^2$, qui en dérive par fixation de H^2 , cristallise dans l'alcool éthéré en tables incolores fusibles à 39° ; son *chlorhydrate*, qui est très soluble, cristallise en aiguilles soyeuses. La *nitrosamine* est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle cristallise en longues aiguilles dorées et fond à 87° .

ALDÉHYDE CUMINIQUE ET AMMONIAQUE. — L'hydrocuminamide résultant de cette réaction n'a encore été obtenue que sous forme sirupeuse, par suite de la présence de l'eau formée dans la réaction. En dissolvant l'aldéhyde dans son volume d'alcool absolu, y ajoutant beaucoup d'éther absolu et y faisant passer du gaz ammoniac sec sous pression, l'auteur a obtenu, en introduisant le tout dans un mélange réfrigérant, des cristaux d'hydrocuminamide qui fondaient de nouveau quand on les sortait du mélange réfrigérant. Mais si l'on ouvre le vase et si l'on évapore la solution éthérée d'une part et le produit devenu huileux d'autre part, en faisant le vide, l'hydrocuminamide cristallise en petites aiguilles étoilées, fusibles à 65° , très altérables à l'air humide.

L'hydrogène naissant dédouble l'hydrocuminamide en *isopropylbenzylamine* et *di-iso-propylbenzylamine* :



L'amine primaire peut être distillée avec la vapeur d'eau. C'est une huile incolore, un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 226-228° et attire CO_2 de l'air en donnant un carbonate qui cristallise en grandes lames transparentes. Le chlorhydrate et le chloroplatinate offrent les caractères des sels de cette base décrits par Rossi et par Czumpelik.

La diisopropylbenzylamine, qui ne distille pas avec la vapeur d'eau, est enlevée au résidu de la distillation par l'éther. Elle forme des cristaux compacts; elle fond à 168° et distille à 280-300° sous une pression de 100 millimètres. Son chlorhydrate cristallise en grandes lames à éclat soyeux, peu solubles dans l'eau froide. Le chloroplatinate $(\text{C}^{10}\text{H}^{13})_3\text{HAz} \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{2}\text{PtCl}_4$ est en fines aiguilles jaunes. La nitroso-diisopropylbenzylamine $(\text{C}^{10}\text{H}^{13})_3\text{Az}(\text{AzO})$ forme une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, d'où elle se dépose en aiguilles jaunâtres. ED. W.

Sur quelques dérivés alcooliques de la benzylamine et sur la réduction de l'amarine; J. ZAUN-SCHIRM (*Lieb. Ann.*, t. 245, p. 279 à 288). — Ce travail se rattache à celui publié par M. O. Fischer (*Bull.*, t. 49, p. 992).

Benzylidèneéthylamine $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzC}^2\text{H}_5$. — Elle a été obtenue en mélangeant en proportions moléculaires l'aldéhyde benzoïque avec de l'éthylamine en solution à 33 0/0. C'est une huile insoluble dans l'eau, distillant à 195°, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus la dédoublent en ses composants.

Éthylbenzylamine $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{AzHC}^2\text{H}_5$. — Elle se forme par hydrogénation de la base précédente à l'aide de l'amalgame de sodium. Elle distille à 191-194°, possède l'odeur de la benzylamine, fume au contact de l'acide chlorhydrique; ses sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chloroplatinate cristallise en aiguilles orangées, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La *benzylidène-méthylamine* $\text{C}^7\text{H}^6\text{AzCH}_3$ bout à la température de l'aldéhyde benzoïque et n'a pu en être séparée complètement. L'amalgame de sodium la transforme en *méthylbenzylamine* $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{AzHCH}_3$ qui bout à 184-185°. L'auteur a préparé de même la *benzylidène-propylamine* $\text{C}^7\text{H}^6\text{AzC}^3\text{H}_7$ bouillant à 208-210° et la *propylbenzylamine* $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^3\text{H}_7$ distillant à 210°. La *benzylidène-isobutylamine* $\text{C}^7\text{H}^6\text{AzC}^4\text{H}_9$ bout à 217-218° et l'*isobutylbenzylamine* $\text{C}^7\text{H}^7\text{AzHC}^4\text{H}_9$ à 217-220°. L'*amylbenzylamine* passe à 240°.

Acideéthylbenzylthiocarbamique $\text{CS} \begin{cases} \text{AzC}^2\text{H}_5 \cdot \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{SH}(\text{AzHC}^2\text{H}_5 \cdot \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}_5) \end{cases}$

— Il se forme avec élévation de température par l'action de l'éthylbenzylamine sur le sulfure de carbone, et reste après distillation sous la forme de croûtes cristallines fusibles à 114°, solubles dans le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éther.

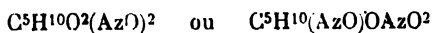
Par l'action du sodium sur la solution alcoolique de l'amarine, puis ajoutant de l'eau, on obtient une masse molle à laquelle l'alcool bouillant enlève une huile jaune, tandis qu'il reste un composé incolore neutre, cristallisable dans beaucoup d'alcool en aiguilles ou en lamelles fusibles à 168°, très soluble dans la benzine et le sulfure de carbone. Ce composé est dédoublé par les acides étendus en aldéhyde benzoïque et en une base cristallisable en aiguilles et fusible à 108-113° (C=79,78; H=7,69; Az=13,05).

Le corps neutre est accompagné d'une base qui n'a pas été obtenue cristallisée et dont le chloroplatinate, très soluble dans l'eau, renferme 18,30 0/0 de platine.

La lophine, traitée par le sodium et l'alcool, fixe H²; l'hydrolophine, isomérique avec l'amarine, fond à 259°. ED. W.

Recherches sur les terpènes; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 241 à 278). — L'auteur a, dans son dernier mémoire (*Bull.*, t. **50**, p. 300), émis l'opinion que le composé C¹⁰H¹⁶(AzOCl)(AzO²H) décrit par M. Maissen doit être représenté par la formule C¹⁰H¹⁷Cl(AzO)(OAzO²) ou C¹⁰H¹⁶Cl(AzOH)OAzO². Les réactions auxquelles donne naissance ce composé confirment cette interprétation.

Les conditions dans lesquelles ce corps se produit ne sont pas celles qui paraissent résulter des indications de M. Maissen, qui *sature* le limonène de gaz chlorhydrique; en effet, le dichlorhydrate fusible à 50°, qui se forme ainsi, ne fournit pas le produit en question quand il est pur. Mais si on laisse la température s'élever dans cette absorption de HCl, le produit nitrosé peut se produire par l'action du nitrite d'amylo et de l'acide azotique. Il était donc à présumer que sa production est due à un *monochlorhydrate* C¹⁰H¹⁷Cl, pouvant fixer Az²O² à la manière de l'amyloène. L'auteur a constaté d'abord que le *nitrosate* (ou nitrite) d'amyloène



peut se produire par l'addition d'acide azotique de 1,305 de densité à un mélange d'amyloène et de nitrite d'amylo, dissous dans l'acide acétique. On conçoit qu'en faisant intervenir un autre acide que l'acide azotique on puisse obtenir des composés dans lesquels le radical OAzO² soit remplacé par un autre radical acide, par

exemple le chlore. En effet, si l'on agite à basse température un mélange de terpène et de nitrite d'amyle avec HCl concentré, on obtient presque immédiatement le produit $C^{10}H^{16}AzOCl$ que M. Tilden a obtenu en fixant le chlorure de nitrosyle sur le terpène. En remplaçant HCl par HAz on obtient de même $C^{10}H^{16}Br, OBr$. L'amylène fournit les produits d'addition correspondants :



fusible à 72-73° obtenu par Tœnnies par fixation de $AzOCl$ sur l'amylène; le composé $C^5H^{10}ClOBr$ fond à 65-66°.

Le monochlorhydrate de limonène $C^{10}H^{17}Cl$, que l'auteur a obtenu en décomposant le dichlorhydrate par l'alcool, est un liquide distillant dans le vide à la température de 90-92°. Il se comporte comme l'amylène et comme les terpènes, c'est-à-dire comme un corps non saturé.

DÉRIVÉS DU PINÈNE. — Le nitrosyle-chlorure $C^{10}H^{16}AzOCl$, que M. Tilden a obtenu par voie d'addition, se prépare plus facilement de la manière suivante : on mélange 14 centimètres cubes du terpène avec 20 centimètres cubes de nitrite d'amyle et 34 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable; d'autre part, volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'acide acétique. On opère sur 6 centimètres cubes du premier mélange, maintenu dans un mélange réfrigérant auquel on ajoute goutte à goutte 3 centimètres cubes du second. Le produit se sépare sous forme d'une poudre cristalline brillante, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine et qui fond à 130°; la potasse alcoolique le convertit en nitrosoterpène, fusible à 130-131°.

Le *nitroso-bromure de pinène* $C^{10}H^{16}AzOBr$, obtenu d'une manière analogue, fond à 91-92° en se décomposant.

Pinène-nitrosopipéridine $C^{10}H^{16}AzO.AzC^5H^{10}$. — Elle se forme par l'action du nitrosyle-chlorure de pinène sur la pipéridine. C'est une base cristallisable et fusible à 118-119°, donnant un chlorhydrate très peu soluble. D'autres bases, comme la diéthylamine, ne donnent pas de semblables nitrosamines, mais fournissent le nitrosoterpène par élimination de HCl.

DÉRIVÉS DU LIMONÈNE. — Le *nitrosyle-chlorure* $C^{10}H^{16}AzOCl$ fond à 103°; on l'obtient par union directe (Tilden) ou plus facilement en agitant à froid molécules égales de limonène, de nitrite d'amyle et d'acide chlorhydrique fumant (dont il faut éviter un excès); l'addition d'alcool ou d'acide acétique en facilite la séparation. La potasse le convertit en *carvoxime* (nitrosoterpène) fusible à 72° et lévogyre, tandis que le limonène est fortement dextrogyre (le carvoxime du carvol est légèrement dextrogyre). Le *chlorhydrate*

$C^{10}H^{16}AzOCl.HCl$, qui se forme par l'action d'un excès de HCl , fond à $113-114^{\circ}$; l'alcool méthylique lui enlève HCl .

Le *nitrosyle-bromure* $C^{10}H^{16}AzOBr$ fond à $90^{\circ},5$ en se décomposant. Le *nitrosate de limonène* ou nitrosylazotate $C^{10}H^{16}AzO.OAzO^2$ n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Le *nitrosate d'hydro-chloro-limonène* (combinaison de Maissen) $C^{10}H^{17}Cl(AzO)OAzO^2$, obtenu comme on l'a vu plus haut à l'aide monochlorhydrate de limonène, fond à $108-109^{\circ}$. Le *nitroso-chlorure* correspondant $C^{10}H^{17}ClAzOCl$ fond également à 109° .

Pour obtenir le monochlorhydrate de limonène, on chauffe à 70° 100 centimètres cubes de limonène auquel on ajoute 100 centimètres cubes d'acide acétique et 100 centimètres cubes HCl à 38 0/0. On verse le mélange dans l'eau après une heure, on sèche l'huile qui se sépare et on la rectifie dans le vide (le chlorhydrate passe à 90°). Son indice de réfraction est de 1,4789. Il se combine à HCl et à HBr ; le dichlorhydrate fond à 50° ; la combinaison avec HBr , à $47-48^{\circ}$.

Hydrochlorolimonène-nitrosanilide $C^{10}H^{17}Cl(AzO).AzHC^6H^5$. — L'aniline en solution alcoolique réagit vivement à une douce chaleur sur le chloronitrosate ou sur le composé $C^{10}H^{17}ClAzOCl$, et la solution abandonne bientôt de beaux cristaux de la nitrosanilide fusibles à $135-136^{\circ}$. — La *nitrosoparatoluide*, obtenue de même, se présente en cristaux octaédriques, fusibles à 135° et renfermant 1 molécule d'alcool. Le composé cristallisé dans la benzine fond à $145^{\circ},5$.

L'action de la diméthylaniline sur le chloronitrosate en solution alcoolique fournit, après évaporation de la solution, de beaux cristaux fusibles à $114-115^{\circ}$. D'après la composition de ces cristaux, $C^{12}H^{22}AzO^2Cl$, la combinaison résulterait de l'élimination de AzO^2H et de la fixation de C^2H^6O . En opérant dans l'alcool méthylique on obtient des cristaux prismatiques fusibles à 139° et renfermant $C^{11}H^{20}AzO^2Cl$. On peut envisager ces combinaisons comme $C^{10}H^{16}ClAzO + C^2H^6O$ ou $+ CH^4O$ ou $C^{16}H^{17}Cl(AzO)OC^2H^5$.

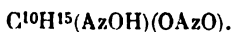
DÉRIVÉS DU DIPENTÈNE. — Le *nitrosochlorure* $C^{10}H^{16}AzOCl$ a été préparé en agitant avec HCl concentré un mélange de dipentène et de nitrite d'amyle dissous dans l'alcool méthylique. Il fond à $101-102^{\circ}$ comme les dérivés du pinène et du limonène, mais s'en distingue en ce qu'il est optiquement inactif. En outre, la potasse alcoolique le convertit en un isomère du carvoxime $C^{10}H^{15}AzO$, fusible à $92-93^{\circ}$, insoluble dans la soude, soluble à chaud dans les acides étendus.

La *dipentène-nitrosopipéridine* $C^{10}H^{16}AzO.AzC^5H^{10}$ cristallise

dans l'alcool en aiguilles incolores qui fondent à 153-151°; son chlorhydrate est très hygroscopique. Le *nitrosate de dipentène* $C^{10}H^{16}(AzO)OAzO^2$ cristallise en lamelles rhombiques fusibles à 84° en se décomposant. Il peut fixer HCl. Il se comporte comme le nitrosochlorure à l'égard de la potasse alcoolique.

SYLVESTRÈNE. — Son *nitrosochlorure* $C^{10}H^{16}AzOCl$ cristallise facilement dans l'alcool méthylique. Il fond à 106-107°; sa solution alcoolique est fortement dextrogyre.

TERPINÈNE. — On n'a pas pu obtenir le nitrosochlorure. Le *nitrosite* $C^{10}H^{16}.Az^2O^3$, décrit antérieurement, étant traité par le chlorure de benzoyle, fournit un composé cristallisable dans l'éther, fusible à 77-78°, $C^{17}H^{20}Az^2O^4$, et qui est un *isonitrosite* $C^{10}H^{15} < \begin{smallmatrix} AzO(COC^6H^5) \\ OAzO \end{smallmatrix}$, d'où l'auteur conclut que le dérivé du terpène qui a servi à l'obtenir a pour constitution



ED. W.

Sur les terpènes et les huiles essentielles: 6.
WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 246, p. 221-239). — L'huile essentielle fournie par les aiguilles du *Pinus sylvestris* renferme un terpène qui ne diffère du limonène que par son pouvoir rotatoire, qui est lévogyre. Les portions de l'essence qui distillent à 160° sont du lévopinène; quant au *lévolimonène*, il est abondamment contenu dans les portions entre 170 et 180°. Il distille à 175-176°; densité = 0,846 à 20°, $[\alpha]_D = -105^\circ$; indice $n_D = 1,47459$. Il donne un tétrabromure qui ne diffère de celui du limonène que par son pouvoir rotatoire. Il en est de même du *nitrosyle-chlorure*, dont le pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D = -273^\circ,4$; celui du limonène est $+304^\circ,5$.

Synthèse du dipentène et de ses dérivés. — Les modifications optiquement différentes du pinène, ainsi que celles du camphène, fournissent, par leur union, des substances inactives qui, pour le reste de leurs propriétés physiques, ne diffèrent pas de leurs composants. Il n'en est pas de même pour les *limonènes droit et gauche*; le mélange en proportions moléculaires donne le dipentène inactif, dont les dérivés sont très différents de ceux du limonène. Le *tétrabromure*, obtenu par un mélange de lévo- et de dextrolimonène, fond, non à 104° comme les tétrabromures de limonène, mais à 124-125°. Le mélange des tétrabromures tout formés fournit le même résultat.

Le *carvoxime* $C^{10}H^{14}(AzOH)$ dérivé du carvol est dextrogyre :

$[\alpha]_D = +39^{\circ},71$; celui que fournit le limonène droit est lévogyre (voir l'article précédent): $[\alpha]_D = -39^{\circ},4$; le nitrosyle-chlorure du limonène gauche donne le carvoxime *droit*. Tous ces carvoximes fondent à 72° . Le mélange de leurs solutions, à poids égaux, fournit le *nitrosodipentène* inactif, fusible à 93° . On eût pu être porté à croire que le poids moléculaire du dipentène et de ses dérivés est double de celui du limonène; mais la détermination des poids moléculaires des divers carvoximes par la méthode cryoscopique de M. Raoult a montré qu'il est le même pour tous, soit $C^{10}H^{15}AzO$.

Lévophellandrène. — Le phellandrène, que M. Cahours a rencontré dans l'huile de fenouil et M. Pesci dans l'essence de *Phellandium aquaticum*, se trouve aussi, comme l'a trouvé l'auteur, dans les huiles d'eucalyptus et d'élémi; mais celui de l'eucalyptus est lévogyre, tandis que celui des autres provenances est dextrogyre. L'un et l'autre fixent facilement Az^2O^3 et les nitrosites produits fondent à 103° ; mais *celui du dextrophellandrène est lévogyre et celui du lévophellandrène est dextrogyre*. C'est le même phénomène que celui du passage des limonènes aux carvoximes. L'union des deux nitrosites donne un produit inactif doué des caractères physiques des nitrosites isolés.

Sur les relations entre les terpènes. — Le pinène et le limonène peuvent être transformés l'un et l'autre en dipentène, et comme ce dernier est une combinaison de lévo- et de dextrolimonène, il faut penser que le pinène se transforme en limonène avant de fournir le dipentène. Cette transformation du pinène a lieu en passant par la terpine (ou hydrate de terpène) qui donne le dipentène par déshydratation. Dans certaines circonstances, le pinène paraît pouvoir donner du limonène actif, et les isoterpènes actifs que M. Flavitzky obtient par la déshydratation des terpinés actives, produites par l'action de l'acide sulfurique alcoolique sur le pinène, sont peut-être les limonènes.

ED. W.

Recherches sur les terpènes; O. WALLACH et E. GILDEMEISTER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **346**, p. 265 à 284). —

Parmi les dérivés oxydés des terpènes qui accompagnent ceux-ci dans les huiles essentielles, le plus répandu est le cinéol, qu'on peut obtenir, comme l'a montré M. Wallach, à l'aide de la terpine, et par conséquent du pinène ou essence de térébenthine ordinaire.

Les auteurs ont étudié l'action du permanganate sur les terpènes et leurs dérivés. Le limonène, le phellandrène, le dipentène et son dichlorhydrate, la terpine surtout, sont rapidement oxydés.

Le pinène et le cinéol le sont plus lentement; les dérivés du sylvestrène sont les plus réfractaires. Ils font connaître les produits que fournit ainsi le cinéol. Ce composé (6^{ee}), dérivé de l'eucalyptol, a été mis en digestion à 100° avec 30 grammes de permanganate dissous dans 450 centimètres cubes d'eau. Après neuf heures, on a trouvé parmi les produits d'oxydation du carbonate, de l'oxalate et de l'acétate de potassium et le sel d'un nouvel acide, l'acide cinéolique $C^{10}H^{10}O^5$, dont le rendement était de 45 0/0 du cinéol employé. Cet acide est soluble dans 70 parties d'eau à 15° et dans 15 parties d'eau à 100°. Il est plus soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme. Sa solution aqueuse est optiquement inactive. Chauffé, cet acide fond à 196-197° en se décomposant. Le sel de calcium $C^{10}H^{14}O^5Ca + 4H^2O$ est insoluble dans l'eau bouillante, un peu soluble dans l'eau froide; il se décompose à 190°. Le sel d'argent $C^{10}H^{14}O^5Ag^2 + H^2O$ est insoluble; c'est un précipité amorphe. L'éther $C^{10}H^{14}O^5(C^2H^5)^2$, obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, est un liquide incolore bouillant à 155° sous une pression de 12 millimètres.

La décomposition de l'acide cinéolique au delà de son point de fusion fournit de l'eau, du gaz carbonique et un produit huileux, mélange complexe qui paraît renfermer un acide à 9 atomes de carbone. L'acide azotique étendu et bouillant transforme l'acide cinéolique en acide oxalique.

L'acide cinéolique se forme par l'action du permanganate sur les produits terpéniques renfermant le cinéol, par exemple les portions passant à 175-177° de l'essence de cajepout, les mêmes portions de l'oleum cinæ, le produit de l'action de l'acide phosphorique sur la terpine.

Essence d'eucalyptus. — Cette essence varie notablement dans sa composition suivant son origine. Celle de l'eucalyptus globulus fournit beaucoup de cinéol, tandis qu'on ne l'avait pas trouvé dans celle de l'eucalyptus amygdalina. Cette dernière, de 0,888 de densité, est lévogyre (celle de l'eucalyptus globulus est dextrogyre). Les portions distillant à 175-177° constituent un produit oxygéné $C^{10}H^{10}O$ ne se combinant pas à HCl mais donnant de l'acide cinéolique par l'action de MnO^4K . La présence du cinéol est ainsi démontrée. Le cinéol forme un produit d'addition $C^{10}H^{18}O.HBr$ insoluble dans l'éther de pétrole et facile à obtenir; il fond, d'après MM. Hell et Ritter, à 33-35°; celui fourni par le produit de l'essence d'eucalyptus fondait à 56-57°; ce produit d'addition est beaucoup plus stable que celui donné par HCl. Le terpène de l'essence d'eucalyptus amygdalina est le lévophellandrène, tandis que l'es-

sence d'eucalyptus globulus renferme, à côté de **beaucoup** de cinéol, le pinène dextrogyre (eucalyptène).

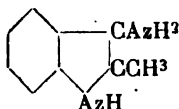
ED. W.

Sur les dérivés amidés et azoïques du méthylkétol ; P. WAGNER (*Lieb. Ann., Ch.*, t. 242, p. 383). — Le chlorure de diazobenzine et le méthylkétol réagissent l'un sur l'autre en donnant la méthylkétolazobenzine. Il suffit d'ajouter le méthylkétol au produit brut de l'action du nitrite de sodium sur l'aniline en solution chlorhydrique.

Le produit, précipité par l'eau et cristallisé dans la ligroïne, fond à 115° et distille en se décomposant partiellement.

L'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique le dédouble en aniline et amidométhylkétol. Le chlorhydrate, précipité par l'ammoniaque, donne une base fusible à 112°, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et la benzine.

Par une réduction prolongée, elle se détruit et l'on obtient du dihydrométhylkétol et de l'ammoniaque. Cette réaction montre que le groupe AzH est dans le noyau pyrrolique et, par suite, que la constitution de l'amidométhylkétol est



Il se colore en rouge à l'air ; le chlorure ferrique l'oxyde en donnant un mélange de deux corps, dont l'un, peu soluble dans l'alcool, fusible à 225°, a pour formule C^9H^7AzO ; l'autre, qui y est très soluble, n'a pu être purifié.

Enfin, de même que l'indol et le scatol donnent des combinaisons définies avec l'acide chlorhydrique, le méthylkétol, en solution dans l'éther traité par le gaz iodhydrique sec, donne un précipité blanc abondant, très altérable à l'air humide, et qui a pour formule C^9H^9AzHI . L'eau le dédouble immédiatement en ses composants.

O. S. P.

Un nouvel alcaloïde « l'Impérialine » ; K. FRAGNER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3284). — Ce nouvel alcaloïde a été retiré des bulbes de la *coronaria imperialis*, dont les propriétés médicales et fortement toxiques sont connues depuis longtemps. Ces bulbes, après avoir été broyés, sont traités par l'alcool à 60 0/0 chaud et soumis à la presse. Le sirop qui s'écoule est traité par l'alcool fort pour faire précipiter certaines substances albuminoïdes. On filtre, on se débarrasse de l'alcool, on étend d'eau et l'on neutralise par

du carbonate de sodium. Il se forme un volumineux précipité jaune en flocons qui se dissout complètement dans le chloroforme.

On purifie l'alcaloïde qui se dépose de la matière colorante en le dissolvant plusieurs fois dans l'eau acidulée par l'acide tartrique, d'où on le reprécipite par le carbonate de sodium. On le fait enfin cristalliser dans l'alcool froid.

Cet alcaloïde forme de courtes aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles à chaud dans l'alcool, beaucoup moins à froid, peu solubles dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole et l'alcool amylique. Il se dissout facilement dans le chloroforme. Il jaunit à 240°, brunit à 248° et fond à 254°.

L'analyse conduit à la formule brute $C^{35}H^{60}AzO^4$. Cette substance est optiquement active; ses solutions dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière :

$$\alpha_D = -35^\circ 40'.$$

L'impérialine donne un monochlorhydrate cristallisant en gros cristaux laiteux, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le chloroplatinate et le chloraurate sont tous les deux anhydres.

Le sulfate est très hygroscopique et n'a pu être obtenu à l'état cristallisé; l'oxalate est dans le même cas.

Le tannin donne dans les solutions de l'alcaloïde un précipité floconneux gris jaune; l'iodure de potassium, un précipité brun jaune amorphe; l'iodomercurate, des flocons orangés; l'iodobismuthate, un précipité orange; l'iodocadmiate de potassium, des flocons blancs; enfin le bichromate de potassium fournit un précipité jaune cristallin et l'acide picrique des flocons jaunes.

Réactions caractéristiques. — L'acide sulfurique concentré se colore en jaune clair au contact de l'*impérialine*. Cette base, broyée avec du sucre et de l'acide sulfurique concentré, donne une liqueur d'abord jaune vert, passant par le brun, le rosé, le rouge et enfin le violet foncé.

Au contact d'un cristal de chlorate ou de nitrate de potassium, la base se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur orangée.

L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 MAI 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

M. BÉCHAMP présente une communication sur les constitutions comparées des laits de vache, d'ânesse et de femme.

Dans une précédente séance, M. Béchamp avait montré que les globules laiteux du lait de vache et d'autres espèces de lait étaient insolubles, qu'ils n'étaient point des globules gras nus, comme dans les émulsions factices, mais de véritables vésicules closes, contenant le beurre, dont la membrane enveloppante est de nature albuminoïde spéciale, insoluble dans les alcalis étendus.

La nouvelle communication avait pour objet la constitution histologique comparée du lait de vache, du lait de chèvre, du lait d'ânesse et du lait de femme.

Pour démontrer que les globules laiteux ne sont que du beurre émulsionné, les anciens expérimentateurs agitaient vigoureusement le lait avec l'éther, opérant ainsi un véritable barattage qui, dans l'opinion de M. Béchamp, avait pour résultat de rompre les délicates enveloppes des vésicules et de permettre ainsi la dissolution du beurre par l'éther.

M. Béchamp n'agit pas ainsi. Il ajoute au lait venant d'être traité un égal volume d'éther, et mêle les deux liquides par une douce agitation, de façon à ne pas produire de mousse, et abandonne le mélange au repos. Bientôt ces deux liquides se séparent nettement et on constate deux faits : le premier, c'est que le lait dissout beaucoup plus l'éther que l'eau ; le second, que les globules contenus dans le lait éthéré, sous la couche d'éther, ont considérablement augmenté de volume, ont changé d'aspect pendant leur état naturel.

A ces deux phénomènes en succède ensuite un autre, qui ne se manifeste que lentement et ne s'achève qu'au bout de plusieurs

jours. Si le beurre se dissolvait dans l'éther, le volume de celui-ci augmenterait ; or, il diminue au contraire, tandis que le volume du lait éthéré sous-jacent augmente ; en même temps ce volume se divise en deux couches : une couche de crème éthérée qui a perdu l'aspect du lait et dans laquelle pendant longtemps on peut constater la présence des globules gonflés et une couche inférieure liquide.

L'épaisseur de la couche de crème éthérée est dans un certain rapport avec la richesse du lait en beurre, c'est-à-dire en globules laiteux : c'est ainsi que dans le lait d'ânesse, le moins gras, la couche de cette crème éthérée est la moindre. La consistance de cette crème est variable aussi : elle est la plus grande dans le lait d'ânesse, la moindre dans le lait de femme.

La couche inférieure du lait éthéré est intéressante à observer et à étudier. Pour le lait de vache, le lait de chèvre et le lait d'ânesse, cette couche reste opaque et laiteuse à des degrés divers ; et elle conserve cet aspect même quand, l'ayant séparée, on l'agite avec du nouvel éther. Au contraire, pour le lait de femme, dès le premier traitement, la crème éthérée étant séparée, la couche liquide inférieure est d'une transparence presque parfaite, de façon qu'on peut distinguer très simplement du lait de femme de l'une quelconque des trois autres espèces.

Cette différence de manière d'être, M. Béchamp l'attribue à la différence de la constitution des plus petits des globules laiteux et des microzymas des laits de vache, de chèvre et d'ânesse, dont le gonflement, par l'éther, n'est pas suffisant pour que leur densité devienne moindre que celle du liquide qui les tient immergés.

M. CAZENEUVE objecte qu'il a observé que les matières albuminoïdes se contractent dans l'éther au lieu de s'y gonfler ; il se demande s'il ne se fait pas une émulsion d'éther et de matières grasses comme on l'a admis précédemment.

M. BÉCHAMP répond que les membranes de globules isolées, mises en contact avec l'éther, se gonflent comme il l'a indiqué, et que les émulsions artificielles donnent, après peu de temps, la solution des corps gras et se détruisent.

M. FRIEDEL dit que pour lui l'existence des membranes de globules lui paraît démontrée.

M. TANRET demande comment dans l'expérience de Marchand la potasse peut séparer immédiatement le beurre, si l'enveloppe des globules est insoluble dans la potasse comme le prétend M. Béchamp.

M. BÉCHAMP répond qu'il faut l'agitation, et, de plus, qu'il est possible que la potasse agisse sur les membranes pour les distendre et les détruire.

M. O. SAINT-PIERRE communique, au nom de M. HANRIOT et au sien, la suite de leurs recherches sur les dérivés du triphénylméthane. Le potassium réagit sur ce composé avec dégagement d'hydrogène et paraît pouvoir se substituer tantôt à l'atome d'hydrogène du reste méthane, tantôt à l'hydrogène de l'un des groupes C^6H^5 . Il décrit les composés qu'ils ont obtenus par l'action du chlorure de benzyle et du chlorure de benzoyle sur ce dérivé potassé, ainsi que divers dérivés de cet hydrocarbure et de cette acétone.

M. FRIEDEL présente une note de M. Istrati sur les gisements de sel de Roumanie; quelques parties des gisements renferment une notable proportion de gaz, formée de carbures et d'oxygène.

M. DELAURIER envoie une note sur une nouvelle théorie de l'univers.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 75. — Sur quelques combinaisons et réactions du bioxyde d'azote et de l'hypoazotite avec quelques chlorures anhydres; par M. A. BESSON, préparateur de physique au Lycée Saint-Louis.

1° Le bioxyde d'azote se combine directement, avec dégagement de chaleur, avec le pentachlorure d'antimoine anhydre $SbCl^5$. Si l'on évite toute élévation de température, il ne se produit aucun dégagement gazeux; si la température s'élève, il se forme quelques vapeurs rutilantes. Le liquide se prend en une masse cristalline jaune-citron, dont la composition, déterminée tant par synthèse que par analyse, correspond à la formule $2SbCl^5, AzO^2$. Ce corps est décomposable par l'eau comme le chlorure correspondant, et il se dégage du bioxyde d'azote renfermant toujours un peu de vapeurs rutilantes. Sous l'action de la chaleur, une partie de la substance se volatilise, le reste se décompose en laissant de l'oxyde d'antimoine.

Le chlorure de bismuth $BiCl^3$, chauffé doucement dans un courant de bioxyde d'azote bien desséché, s'y combine aussi directement pour donner un corps cristallin, fusible en tube scellé et se

prenant par refroidissement en une masse cristalline jaune-rougeâtre.

Le sesquichlorure de fer anhydre Fe^3Cl^3 , chauffé doucement dans un courant de bioxyde d'azote, donne un corps pulvérulent jaune, et à une température plus élevée un corps brun, tous deux décomposables par l'eau avec dégagement de vapeurs nitreuses; ils semblent être deux combinaisons distinctes du bioxyde avec le sesquichlorure. Le corps pulvérulent jaune, chauffé en tube scellé pendant plusieurs heures à 100° , présente des traces de cristallisation.

Le sesquichlorure d'aluminium anhydre Al^3Cl^3 se transforme également, à une douce température, en un corps cristallin jaune renfermant des vapeurs nitreuses, décomposable par l'eau.

2° L'hypoazotide bien desséchée se combine directement, avec dégagement de chaleur, avec le pentachlorure d'antimoine anhydre SbCl^5 pour donner un corps solide cristallin, blanc-jaunâtre, dont la composition répond à la formule $3\text{SbCl}^5, 2\text{AzO}^4$, décomposable par l'eau avec production d'hypoazotide renfermant toujours un peu de bioxyde. Il est partiellement volatilisable et décomposable sous l'action de la chaleur. L'hypoazotide réagit aussi directement à une température peu élevée sur le trichlorure d'antimoine SbCl^3 , pour donner un corps solide brunâtre; sur le chlorure de bismuth BiCl^3 et le sesquichlorure d'aluminium Al^3Cl^3 , pour donner des corps solides jaunes; sur le sesquichlorure de fer Fe^3Cl^3 , pour donner une matière verdâtre; tous ces corps sont décomposables par l'eau avec dégagement de vapeurs nitreuses; ils sont moins stables sous l'action de la chaleur que les combinaisons correspondantes du bioxyde. Chauffé à 100° en tubes scellés pendant un temps suffisant, ils se transforment en masses cristallines.

3° Les réactions de l'hypoazotide sur quelques chlorures de métalloïdes ont été signalées comme donnant des produits d'oxydation. L'action est différente sur le chlorure de soufre.

Si l'on fait passer de l'hypoazotide desséchée en vapeur dans du chlorure de soufre S^2Cl légèrement refroidi, le liquide se colore d'abord en rouge, puis une réaction énergique se déclare; il se dégage des composés oxychlorés d'azote, et il se dépose au sein de la liqueur rouge des octaèdres orthorhombiques de soufre. En opérant lentement on peut obtenir ainsi de très beaux cristaux de soufre.

Avec les chlorures de sélénium, l'hypoazotide reprend son caractère oxydant. Si l'on fait réagir l'hypoazotide sur du chlorure de sélénium Se^3Cl , il se transforme en une masse blanche d'anhy-

drise sélénieux, en même temps qu'il se forme une petite quantité d'un liquide jaune qui semble être de l'oxychlorure de sélénium. Ce liquide se forme en bien plus grande abondance, en même temps que l'anhydride sélénieux, quand l'hypoazotide agit sur du chlorure de sélénium SeCl_2 refroidi. Dans ces deux réactions il se dégage en même temps des gaz oxychlorés d'azote.

N° 76. — Sur l'oxydation du triphénylméthane;
par MM. M. HANRIOT et O. SAINT-PIERRE.

Au cours de recherches sur le triphénylméthane, nous avons été amenés à penser que le produit dont nous nous servions, préparé par l'action de la benzine cristallisable sur le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium, renfermait une certaine quantité d'homologue supérieur due à une petite quantité de toluène contenu dans la benzine. L'analyse organique ne permet évidemment pas d'en constater la présence; il nous a même été impossible de le séparer par cristallisation, le point de fusion du triphénylméthane ainsi obtenu étant absolument fixe. Aussi, nous nous sommes adressés à l'oxydation qui nous a montré la réalité de notre hypothèse.

50 grammes de triphénylméthane sont chauffés à l'ébullition pendant quinze heures avec un mélange de bichromate de potassium (500 grammes) et d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau (2 kilogrammes). Au bout de ce temps, on détruit par l'alcool l'excès de bichromate, et après refroidissement on filtre sur du coton de verre. La solution est épuisée par l'éther plusieurs fois, et le produit non dissous est mis à digérer avec cet éther. Celui-ci est lavé à la potasse, et la solution potassique, précipitée par l'acide sulfurique, abandonne les acides produits. On les distille dans un courant de vapeur d'eau pour enlever l'acide benzoïque formé en petite quantité dans la réaction, et l'acide restant est purifié par cristallisation dans l'eau, puis dans l'alcool. Il fond à 87° , puis redevient solide, quand on chauffe lentement, en perdant de l'eau et reprend la forme liquide vers 125° . Ces caractères, joints à sa facile transformation en anthraquinone, suffisent pour l'identifier avec l'acide o.-benzoylbenzoïque, déjà obtenu par MM. Friedel et Crafts dans l'action de la benzine sur l'anhydride phtalique, en présence de chlorure d'aluminium.

L'éther lavé à la potasse est évaporé à sec, et le résidu est repris par la benzine. Il lui abandonne de la benzophénone, tandis que le triphénylcarbinol peu soluble se sépare facilement. Ce dernier corps présentait bien son point de fusion situé à 159° . Quant à la

benzophénone, qui n'avait pas encore été obtenue dans l'oxydation du triphénylméthane, elle a été caractérisée par son point de fusion (48°) et sa cristallisation subite au contact d'un germe alors qu'elle était en surfusion.

Le rendement atteint 40 0/0 en benzophénone, et 20 0/0 en triphénylcarbinol.

Enfin, la solution sulfurique d'alun de chrome, épuisée par le chloroforme, lui a cédé une très faible quantité d'anthraquinone, facile à caractériser après sublimation par son point de fusion (270°) et la coloration rouge intense qu'elle donne quand on la chauffe avec la poudre de zinc et la potasse étendue. Elle provient évidemment de la déshydratation de l'acide o.-benzoylbenzoïque. Quant à celui-ci, on ne peut expliquer sa formation qu'en admettant la présence, dans le triphénylméthane, d'une chaîne latérale.

Pour nous en assurer d'une façon certaine, nous avons oxydé partiellement le triphénylméthane en solution acétique par le permanganate de potassium, sans pouvoir du reste isoler les produits de l'oxydation; mais le triphénylméthane inaltéré, traité, comme nous l'avons exposé ci-dessus, par le mélange chromique, nous a donné uniquement de la benzophénone et du triphénylcarbinol avec un peu d'acide benzoïque, sans fournir la moindre trace d'acide benzoylbenzoïque ou d'anthraquinone.

**N° 77. — Action du potassium sur le triphénylméthane;
par MM. M. HANRIOT et O. SAINT-PIERRE.**

On sait que la présence dans une molécule de certains groupements dits électro-négatifs peut donner aux atomes d'hydrogène voisins la propriété d'être directement remplaçables par des métaux. Ceux de ces radicaux dont l'influence a été le mieux étudiée jusqu'ici sont le carbonyle CO, le carboxyle CO^2H et le groupement nitrile CAz. Nous avons cherché si le radical phényle, dont la présence imprime à l'hydrogène du phénol un caractère acide prononcé et diminue si rapidement la basicité des phénylamines, ne suffirait pas à rendre un atome d'hydrogène voisin acide : notre étude a porté sur le triphénylméthane $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$, où trois groupes phényle sont en relation avec un radical $\text{CH}=\text{}$.

Le triphénylméthane ne semble pas attaqué par le sodium, même à la température de l'ébullition. Si, au contraire, on le chauffe vers 200° avec du potassium dans une atmosphère de gaz inerte, on voit le potassium disparaître, en même temps qu'il se dégage de l'hydro-

gène, et il se forme une substance rouge, qui est vraisemblablement un dérivé potassé du triphénylméthane. La grande altérabilité de cette combinaison ne permettant pas de l'isoler et de l'analyser, nous avons dû en établir l'existence par l'action de réactifs capables de fournir des dérivés de substitution du triphénylméthane.

Le potassium se substitue certainement à l'hydrogène du groupe CH comme le montre la formation d'acide triphénylacétique (voir plus loin), mais certaines expériences nous portent à croire qu'il se fait également un dérivé potassé dans un des noyaux. Pour vérifier la possibilité d'une telle réaction, nous avons chauffé avec du potassium un corps ne contenant pas d'autre hydrogène que ceux des groupes phényle, le tétraphényléthylène $(C^6H^5)_2C=C(C^6H^5)_2$ fondant à 221° , et nous avons constaté que, dans ces conditions, le potassium se dissout de même avec dégagement d'hydrogène, et que le produit de la réaction, chauffé avec du chlorure de benzyle, fournit un hydrocarbure dont le point de fusion est 237° , et que l'on peut considérer, par analogie, comme un dérivé benzylé du tétraphényléthylène.

Si enfin on élève la température au delà de 250° , le dérivé potassé du triphénylméthane perd lui-même de l'hydrogène, et on obtient par la suite un hydrocarbure $C^{19}H^{14}$, contenant donc deux atomes d'hydrogène de moins que le triphénylméthane. En résumé, par l'action du potassium sur le triphénylméthane, on obtiendra, suivant les circonstances de la réaction, soit des dérivés du triphénylméthane du type $CR(C^6H^5)_3$ ou du type $CH<\begin{smallmatrix} (C^6H^5)_3 \\ C^6H_4R \end{smallmatrix}$, soit des dérivés de l'hydrocarbure $C^{19}H^{14}$.

Action de la chaleur sur le dérivé potassé. — Le dérivé potassé du triphénylméthane se forme lorsque l'on maintient le triphénylméthane avec du potassium entre 200° et 220° au bain d'huile pendant une douzaine d'heures. Comme nous l'avons dit plus haut, ce dérivé se décompose à une température plus élevée en perdant de l'hydrogène. L'hydrocarbure qui se forme alors s'obtient plus facilement en chauffant à feu nu le triphénylméthane et le potassium à une température voisine de 300° . La masse noircit, se boursoufle, et lorsque le dégagement d'hydrogène diminue fortement, on peut considérer la réaction comme terminée. Le contenu du ballon, pulvérisé, est traité avec précaution par l'acide chlorhydrique pour éliminer le potassium inattaqué, puis épuisé au chloroforme, et celui-ci distillé à la pression ordinaire.

Au delà de 360° passe un corps qui cristallise immédiatement dans le récipient et que l'on purifie en le dissolvant dans le chloro-

forme et précipitant par le pétrole. C'est un hydrocarbure fusible à 148°,5, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour $C^{10}H^{14}$.
C 0/0.....	93.9	94.2
H 0/0.....	5.96	5.79

Un hydrocarbure, qui paraît identique au nôtre, a été obtenu par Hémilian dans la décomposition du chlorure de triphénylméthane et dans la réaction de l'alcool fluorénique sur la benzine en présence d'anhydride phosphorique (1).

Cette synthèse, jointe à ce fait que l'hydrocarbure donnait comme produit d'oxydation de l'acide o.-benzoylbenzoïque, avait conduit

Hémilian à lui attribuer la formule $C^6H^5-CH \begin{matrix} \diagup C^6H^4 \\ \diagdown C^6H^4 \end{matrix}$.

Nous avons cherché à vérifier cette constitution, qui nous paraît peu en rapport avec le mode de formation que nous indiquons, ainsi qu'avec la préparation au moyen du chlorure de triphénylméthane. Il nous paraît plus vraisemblable que les deux atomes d'hydrogène enlevés sont, l'un celui du groupe CH, l'autre celui d'un radical phényle $C^6H^4 = C(C^6H^5)$.

Pour oxyder l'hydrocarbure, nous avons chauffé, pendant six heures à l'ébullition, 20 grammes de ce corps avec 150 grammes de bichromate, 300 grammes d'acide sulfurique et un litre d'eau. Il se dégage abondamment de l'acide carbonique, et lorsque après refroidissement on épuise à l'éther, celui-ci, agité avec de la potasse, lui cède un mélange d'acides dont nous avons pu isoler, par distillation dans un courant de vapeur d'eau, de l'acide benzoïque fusible à 121°. L'acide non volatil, purifié par cristallisation dans l'eau, était bien de l'acide o.-benzoylbenzoïque caractérisé par ses deux points de fusion (87° et 126°), selon qu'il est hydraté ou desséché.

Cependant, comme nous avons signalé précédemment ce fait que le triphénylméthane du commerce fournit à l'oxydation de l'acide benzoylbenzoïque, par suite d'une petite quantité de crésyldiphénylméthane qu'il renferme toujours, et dont on ne peut le séparer par cristallisation, notre hydrocarbure ayant été obtenu au moyen du triphénylméthane, il est vraisemblable que la très petite quantité d'acide benzoylbenzoïque formée provenait de l'oxydation de chaînes

(1) Toutefois Hemilian a trouvé pour le composé ainsi obtenu un point de fusion situé à 145°,5 tandis que le nôtre fond à 148°,5.

latérales. De fait, nous avons pu le vérifier de la façon suivante : 50 grammes de l'hydrocarbure sont traités de même par la moitié de la quantité théorique d'acide chromique; dans cette opération, il s'est formé de l'acide benzoylbenzoïque en quantité notable, tandis que l'hydrocarbure inattaqué n'en a plus fourni une quantité appréciable dans une oxydation ultérieure.

Les produits neutres, formés dans l'oxydation de l'hydrocarbure et restés en solution dans l'éther après lavage à la potasse, sont constitués en majeure partie par de la benzophénone, que nous avons caractérisée par son point de fusion (48°) et sa cristallisation subite au contact d'un germe de benzophénone.

Il est à noter que, dans cette oxydation, il nous a été impossible de trouver trace d'un composé correspondant au triphénylcarbinol et qui devrait facilement se former d'après la formule proposée par Hémilian. Nous n'y avons rencontré non plus ni acide diphenique ni diphenylèneacétone, dont la formation serait vraisemblable si la molécule contenait le noyau diphenyle.

La formule que nous proposons contient un atome de carbone relié par deux atomicités à un groupement phénylène; or, en dissolvant l'hydrocarbure dans le chloroforme et y ajoutant peu à peu à froid une solution chloroformique de brome, nous avons obtenu, sans départ d'acide bromhydrique, un dibromure fusible à 187° , et qui contient :

		Calculé pour $C^{19}H^{14}Br^2$.
Br 0/0.....	39.9	39.8

Dans d'autres conditions il se fait un dérivé monobromé, fusible à 110° , dont la formation a lieu avec dégagement d'acide bromhydrique et qui a donné à l'analyse le résultat suivant :

		Calculé pour $C^{19}H^{13}Br$.
Br 0/0.....	24.3	24.8

L'hydrocarbure $C^{19}H^{14}$ se dissout facilement dans l'acide nitrique fumant avec élévation de température, et par refroidissement, il se dépose de petits cristaux à peu près insolubles dans tous les dissolvants et par suite très difficiles à purifier. Ils se décomposent en fondant vers 240° et ont donné à l'analyse :

Az 0/0.....	8.75
-------------	------

Le dérivé dinitré en renfermant 8,43 et le trinitré 11,14, c'est donc le dérivé dinitré. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il nous

a donné des bases assez facilement altérables et dont l'étude a dû être abandonnée par suite de la faible quantité de substance dont nous disposions.

Action de l'anhydride carbonique. — Quand on fait arriver sur le dérivé potassé du triphénylméthane, chauffé vers 200°, un courant d'anhydride carbonique, ce gaz est absorbé, la masse blanchit et le produit de la réaction, épuisé au chloroforme pour enlever le triphénylméthane inattaqué, puis dissous dans l'eau, précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide mis en liberté est purifié en le dissolvant dans la quantité strictement nécessaire de potasse, filtrant et ajoutant un grand excès de lessive de potasse dans laquelle le sel formé est insoluble. On le décompose de nouveau par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser l'acide dans l'éther. Cet acide forme des cristaux incolores assez volumineux, ayant donné à l'analyse les nombres suivants :

		Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C 0/0.....	83.54	83.33
H 0/0.....	5.75	5.55

Il fond à 264° en perdant de l'acide carbonique et donnant du triphénylméthane. Ces caractères l'identifient avec l'acide triphénylacétique obtenu par Fischer dans la saponification du cyanure de triphénylméthane.

Action du chlorure de benzyle. — Ayant ainsi établi l'existence du dérivé $CK(C^6H^5)^3$, nous avons cherché à obtenir des composés résultant de la substitution de radicaux alcooliques ou acides au potassium.

Le dérivé potassé, traité par l'iodure d'éthyle, ne nous a pas fourni de substance cristallisable, tandis qu'avec le chlorure de benzyle nous avons obtenu un corps cristallisé en prismes volumineux et que nous avons analysé. Pour le préparer, on recouvre de benzine le produit brut de la réaction du potassium sur le triphénylméthane, et on ajoute peu à peu le chlorure de benzyle en chauffant au bain-marie. Pour terminer la réaction, on chasse la benzine, on ajoute du chlorure de benzyle et on chauffe à l'ébullition pendant quelques heures. Il se forme un précipité abondant de chlorure de potassium que l'on sépare en épuisant la masse à la benzine. Après avoir chassé celle-ci, on distille dans le vide, et, au delà de 300°, il passe un corps qui se solidifie par refroidissement et que l'on purifie par cristallisation dans un mélange de chloroforme et de pétrole. Il fond à 140° et est assez soluble dans

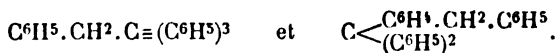
la benzine, peu soluble dans l'alcool froid. Son analyse a donné les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^{10}H^{12}$.
C 0/0	93.33	93.41
H 0/0	6.3	6.59

Traité par le brome, il fournit un dérivé monobromé, fusible à 177°, et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le dosage de brome a donné :

		Calculé pour $C^{10}H^{11}Br$.
Br 0/0	19.8	19.37

Indépendamment de cet hydrocarbure, il semble se former dans la réaction du chlorure de benzyle sur le dérivé potassé du triphénylméthane un isomère fusible vers 120°, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir complètement séparé du précédent. Cependant son existence nous paraît certaine, et son isomérisie avec le corps, fusible à 140°, s'explique très bien par les deux formules



Action du chlorure de benzoyle. — Nous avons effectué une réaction analogue avec le chlorure de benzoyle en conduisant l'opération de la même façon. Seulement, lorsque l'on a dissous le produit brut de la réaction dans la benzine bouillante et que l'on filtre à chaud, il se dépose par refroidissement une substance cristalline que l'on essore et que l'on purifie par cristallisation dans l'acétone. Elle se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres, fusibles à 172° et se décomposant à une température plus élevée. Ce corps est soluble dans le chloroforme et la benzine, peu dans l'alcool, presque pas dans le pétrole.

D'après son analyse :

			Calculé	
			pour $C^{19}H^{18}O$.	pour $C^{19}H^{16}O$.
C 0/0	90.00	90.4	90.17	89.65
H 0/0	5.38	5.32	5.20	5.75

il correspond non pas au triphénylméthane, mais à l'hydrocarbure $C^6H^5=C(C^6H^5)^3$. Dans le but de vérifier cette formule, nous avons cherché à opérer le dédoublement de cette acétone par les alcalis. Il suffit de la chauffer, pendant quelques heures avec de la potasse alcoolique pour la transformer complètement en acide benzoïque

(fusible à 121°, après distillation dans un courant de vapeur) et hydrocarbure fondant à 148°.

C'est donc bien le benzoylphénylènediphénylméthane. Traité à 180° par le phosphore et l'acide iodhydrique, il est réduit en donnant le dérivé benzylé correspondant $C^{19}H^{13}(C^7H^7)$ qui cristallise très bien dans un mélange d'alcool et de benzine. Il fond à 233-234° et donne à l'analyse les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^{19}H^{13}$.
C 0/0.....	93.77	93.98
H 0/0.....	5.84	6.00

Le potassium peut également être remplacé par des noyaux aromatiques. Nous décrirons dans une prochaine note le produit de l'action de la bromobenzine sur le triphénylméthane potassé. L'hydrocarbure que nous avons obtenu, fusible à 217°, nous a donné à l'analyse des chiffres correspondant au tétraphénylméthane. Nous cherchons actuellement à vérifier la constitution de ce composé.

Cette réaction du potassium sur le triphénylméthane est le premier exemple de la substitution directe d'un métal à l'hydrogène d'un hydrocarbure; elle peut être étendue à d'autres, comme nous l'avons vérifié avec le fluorène, l'anthracène et la naphthaline. Nous espérons pouvoir bientôt communiquer à la Société les résultats de cette étude.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Quelques expériences de cours; A. ALESSI (*D. ch. G.*, t. 32, q. 485). — L'auteur indique quelques expériences de cours faciles à réaliser pour montrer les principales propriétés chimiques de l'acide chlorhydrique ainsi que sa composition en volumes.

O. S. P.

Densité de vapeur de l'acide fluorhydrique; T.-E. THORPE et F.-J. HAMBLY (*Chem. Soc.*, t. 53, p. 163). — Les auteurs complètent leur note récente sur le même sujet.

(*Ibid.*, t. 53, p. 765; *Bull.* [3], t. 1^{er}.) Gore avait trouvé que, à 100°, la densité de vapeur de l'acide fluorhydrique correspond à la formule HFl (*Phil. Trans.* 1869, p. 173); tandis que vers 30°, suivant les travaux de MM. Mallet (*Amer. chem. J.*, t. 2, p. 89) et V. Kletzinsky (*Jahresb. d. Handelsschule von Porges*, 1873), la molécule de cet acide possède la condensation H^2Fl^2 . Les auteurs ont cherché à contrôler et à étendre ces observations.

L'acide fluorhydrique ordinaire était traité par le permanganate de potassium, puis par un peu de potasse, décanté et redistillé. Ainsi débarrassé du fluorure de silicium et de l'acide sulfureux, il était transformé en fluorhydrate de potassium, et celui-ci, calciné doucement dans un appareil distillatoire en platine, fournissait l'acide pur et sec. On procédait à peu près comme dans les expériences de M. Moissan, en évitant soigneusement l'introduction d'humidité, et se servant comme récipient d'un flacon de platine avec bouchon tubulé.

La densité de vapeur était prise par la méthode du flacon : celui-ci était représenté par un réservoir en platine de 300 centimètres cubes environ, ressemblant à une chambre calorimétrique; deux tubes munis chacun d'un excellent robinet en platine permettaient d'y enfermer un gaz ou vapeur quelconque, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite. Le réservoir était chauffé à une température connue, par immersion, dans un bain de glycérine. Pour opérer, on pesait d'abord l'appareil plein d'air sec et pur, puis, ajustant le récipient à acide fluorhydrique, on déplaçait l'air par la vapeur de ce corps, en évitant avec soin l'accès de l'humidité, et, lorsque le réservoir était plein de vapeur à la température du bain, on fermait les robinets et on pesait de nouveau le réservoir. Tel est l'exposé sommaire de la manipulation. En voir les détails dans le mémoire original.

Un grand nombre de déterminations ont été faites dans des conditions variées, de 26 à 100°. On a trouvé ainsi une densité variable avec la température. A 26°,4, la densité correspond au poids moléculaire 51,2 (calculé 40 pour H^2Fl^2 , 60 pour H^3Fl^3) ; la température croissant, la densité s'abaisse très rapidement, prend la valeur 40, soit H^2Fl^2 vers 32° (mais sans que la courbe offre en ce point rien de remarquable) ; vers 60° n'est plus que 21, enfin tend vers la valeur 20, soit HFl , lorsque la température s'élève. Si l'on extrapolait la courbe, de manière à la prolonger vers 19°, point d'ébullition de l'acide fluorhydrique, on trouverait que sa molécule serait alors comprise en H^3Fl^3 et H^4Fl^4 .

Les auteurs donnent ensuite des tables; montrant la quantité

pour cent de H^3F^{13} ou H^4F^{14} dissocié en HFl pour une température donnée. Ils décrivent ensuite des expériences relatives à la mesure de la densité de vapeur de l'acide fluorhydrique sous pression réduite et à celle de la tension de vapeur de cet acide. Des déterminations ont été faites aussi en étudiant des mélanges d'air et d'acide fluorhydrique. Les tableaux et diagrammes font voir que la diminution de pression agit dans le même sens que l'élévation en température et a pour effet de dissocier les molécules polymères en les ramenant à l'état de HFl . Voir du reste le mémoire original.

L. B.

Sur l'influence des substances inertes dans le dosage polaristrobométrique du glucose ; R. PRZIBRAM (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 395). — L'auteur étudie l'influence perturbatrice de quelques-unes des substances inertes qui peuvent se rencontrer avec le glucose dans l'urine des diabétiques.

Il s'occupe d'abord de l'acétone qui accroît légèrement le pouvoir rotatoire d'une manière très régulière. Ainsi, x étant la teneur pour cent en acétone d'une solution aqueuse de glucose, il trouve qu'on a pour cette solution, la concentration en glucose restant toujours la même :

$$\alpha_p = 16,587 + 0,026x.$$

Mais, au point de vue pratique, cette influence est négligeable.

La glucose offre le phénomène de la birotation, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire de ses solutions varie pendant les premières heures de la dissolution. L'auteur montre que la présence de l'acétone en quantité notable influe sur la marche de la birotation.

L'acétone agit aussi sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique; mais ici, il y a diminution de celui-ci.

L'urée diminue la rotation du glucose ; il en est de même du carbonate d'ammonium. Cette action est faible ; elle ne peut influencer sur les résultats des dosages que dans le cas où le glucose est peu abondant. Voir les tableaux dans le mémoire original.

Les phosphates agissent dans le même sens, mais d'une manière à peine sensible.

L. B.

Sur les changements apportés par les substances inertes au pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et sur l'application du polaristrobomètre au dosage des substances inertes ; R. PRZIBRAM (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 585). — I. Acétone. — Cette substance, ajoutée à

une solution aqueuse d'acide tartrique, en diminue régulièrement le pouvoir rotatoire. Si x est la teneur pour cent en acétone, la quantité d'acide tartrique restant constante, on a :

$$\alpha = \alpha_0 - \beta x.$$

β étant une constante. Le coefficient β est environ le dixième de α_0 , de telle sorte que, pour $x > 10$, la solution devient lévogyre. On peut inversement appliquer la loi précédente au dosage de l'acétone.

II. *Alcools*. — Avec les alcools méthylique, éthylique, propyliques, on observe une diminution de pouvoir rotatoire exprimée par une formule trinôme

$$\alpha = \alpha_0 - \beta x - \gamma x^2.$$

Les coefficients β et γ croissent avec la condensation de l'alcool employé.

Quelques mesures faites avec des alcools supérieurs, par exemple l'alcool octylique, montrent que ces alcools diminuent fortement le pouvoir rotatoire en valeur absolue, et le rendent négatif dès que la solution renferme 5 0/0, par exemple, d'alcool supérieur.

On remarque des faits semblables avec les éthers, tels que les acétates éthylique ou butylique.

III. *Acides*. — Avec les acides formique, acétique, propionique, diminution régulière du pouvoir rotatoire exprimée par

$$\alpha = \alpha_0 - \beta x.$$

β est à peu près le dixième de α_0 . On pourrait appliquer le polarimètre au dosage de l'acide acétique par exemple.

A teneur pour cent égale, ce sont les acides gras les plus condensés qui diminuent le plus le pouvoir rotatoire; mais ici l'influence de la condensation est moins marquée que dans le cas des alcools.

L'auteur compare ensuite l'influence exercée par les acides acétique, mono-, di- et trichloracétique; la diminution du pouvoir rotatoire croît avec le degré de chloruration.

L'introduction du groupe AzH^2 est ensuite étudiée; le glycolle et l'alanine augmentent légèrement le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acide tartrique, tandis que les acides acétique ou propionique le diminuent fortement.

L. B.

Sur les relations numériques des poids atomiques;
S. STRANSKY (*Mon. f. Ch.*, t. 10, p. 19). — L'auteur, par

des combinaisons arithmétiques des poids atomiques, fait remarquer les relations suivantes.

On a les poids atomiques des lithium, glucinium, bore et fluor, par l'expression $5 + 2n$ où $n = 1, 2, 3, 7$.

Des carbone, azote, oxygène, par $10 + 2n$ où $n = 1, 2, 3$.

Des fluor, sodium, aluminium, phosphore, chlore, potassium, par $15 + 4n$ où $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Des sodium, aluminium, phosphore, cérium, par $19 + 4n$, où $n = 1, 2, 3, 4$.

Des magnésium, silicium, soufre, calcium, scandium, par $20 + 4n$ où $n = 1, 2, 3, 5, 6$.

Il montre en outre que, dans un même groupe naturel, les poids atomiques des éléments sont des multiples simples du premier ou du second terme, moins une constante spécifique des groupes ou un nombre croissant en progression arithmétique (1).

Voir pour les exemples le mémoire original.

L. B.

Études sur la théorie chimique de l'élément galvanique; F. EXNER et J. TUMA (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 903 943). — Travail de physique pure sur la mesure de la différence du potentiel au contact d'un métal avec un liquide.

L. B.

Recherches sur la valence du bore; RICH. LORENZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 347, p. 226 à 251). — M. Coundner s'appuyant sur certaines combinaisons moléculaires du chlorure de bore et du fluorure de bore avait admis que le bore peut être pentavalent; mais la seule preuve directe de cette hypothèse est l'existence d'un *oxytrichlorure* BoOCl^3 (*Bull.*, t. 31, p. 551). C'est l'existence de ce composé que l'auteur a voulu contrôler. Coundner avait obtenu ce corps à côté du chlorure de bore dans l'action du chlore sur un mélange d'anhydride borique et du charbon (procédé d'Oerstedt). L'auteur a beaucoup varié les conditions de cette réaction. Dans quatre expériences, les proportions de charbon et d'anhydride borique variaient entre 1 et 2 pour 4 parties de Bo^2O^3 (soit $2\text{Bo}^2\text{O}^3 + 3\text{C}$ et $\text{Bo}^2\text{O}^3 + 3\text{C}$).

L'anhydride borique absorbant beaucoup d'eau pendant sa pulvérisation, même dans un mortier chaud (1,9 0/0 dans l'espace d'une minute), on a préparé son mélange avec le charbon en calci-

(1) Autrement dit, on aurait tous les termes d'un groupe par l'expression $ma - nb$, m et n étant des nombres entiers, a et b des constantes spécifiques (N. de la R.)

nant un mélange intime de charbon et d'acide borique. L'action du chlore sur ce mélange calciné fut effectuée dans un tube en verre dur muni d'un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Le produit condensé distillait à 17-19°. Vers 20° le résidu devenait gélatineux pour se solidifier à 24°. La température fut ensuite portée à 100° dans un courant de CO^2 sec pour chasser les dernières traces de chlorure de bore. Le résidu formait une masse blanche, fibreuse et légère, émettant après un certain temps des fumées blanches au contact de l'air, et se dissolvant dans l'eau avec élévation de température. Calciné, ce résidu abandonne du chlorure de bore, donne un léger sublimé de chlorure de Julin (1) et un résidu d'anhydride borique. La composition moyenne de ce résidu répond à la formule $\text{Bo}^2\text{O}^{11}\text{Cl}^3$, soit $2\text{BoCl}^3 + 11\text{Bo}^2\text{O}^3$ (elle correspond aux corps $\text{As}^2\text{O}^{11}\text{Br}^3$, $\text{As}^2\text{O}^{11}\text{I}^3$ et $\text{Sb}^2\text{S}^{11}\text{Cl}^3$). Ce ne peut être un mélange de Bo^2O^3 et de chlorure de bore, car l'anhydride borique est absolument fixe dans un courant de chlore à la température de l'expérience. Dans aucun cas, l'auteur n'a observé l'oxytrichlorure de Counciler. Il a cherché en vain aussi à obtenir l'oxychlorure BoOCl par l'action de BoCl^3 sur Bo^2O^3 suivant les indications de M. Gustavson (qui n'a pas analysé le produit); celui-ci renferme d'après l'auteur $2\text{BoCl}^3 \cdot 7\text{Bo}^2\text{O}^3$.

Hydrure de bore solide. — Les expériences de l'auteur confirment celles de M. Reinitzer (t. 36, p. 153). Le bore amorphe, obtenu par l'action du potassium sur l'anhydride borique, puis lavage du produit par l'eau, renferme de l'hydrogène (3,01 à 3,20 0/0); c'est donc un hydrure mélangé de bore libre.

Le bore amorphe réduit l'anhydride carbonique au rouge avec séparation de carbone et formation d'anhydride borique.

D'après les expériences citées plus haut sur l'oxychlorure de bore, rien ne vient établir la pentavalence du bore. ED. W.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la décomposition du chlorate de potassium par la chaleur en présence du peroxyde de manganèse; H. MAC LEOD (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 184). — L'auteur a fait un grand nombre d'essais relatifs à la décomposi-

(1) Ce corps, la benzine perchlorée ne se forme ici qu'avec l'intervention de l'anhydride borique.

tion du chlorate de potassium au contact des diverses variétés de peroxyde de manganèse ; la plupart de ces essais avaient lieu à la température d'ébullition du mercure. Nous nous bornons à citer les conclusions : au contact de l'oxyde, le chlorate de potassium se décomposerait partiellement en permanganate, chlore et oxygène ; le permanganate se transformerait aussitôt en manganate, bioxyde de manganèse et oxygène ; ce manganate réagirait à son tour sur le chlore pour fournir du chlorure de potassium, du bioxyde de manganèse et de l'oxygène.

L. B.

Sur le poids atomique du chrome ; S.-G. RAWSON (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 213). — Après un résumé des travaux antérieurs, l'auteur décrit ses propres déterminations faites en partant du dichromate d'ammonium préparé à l'état de pureté parfaite à la suite d'une série de cristallisations.

Il a d'abord essayé de mesurer le poids atomique du chrome en calcinant doucement dans un tube de verre un poids donné de dichromate d'ammonium et pesant l'oxyde chromique constituant le résidu ; de plus, il mesurait le gaz dégagé supposé de l'azote. Mais cette méthode comporte plusieurs causes d'erreurs difficiles à écarter : la décomposition est très vive, et malgré toutes les précautions, il y a toujours un peu d'oxyde entraîné mécaniquement ; le résidu n'est pas de l'oxyde chromique pur, mais renferme toujours un peu d'oxydes intermédiaires ; le gaz n'est pas de l'azote pur, mais est souillé de produits nitreux.

L'auteur a obtenu des déterminations aussi exactes que possible en transformant par voie humide un poids donné de dichromate d'ammonium en oxyde chromique. Le sel est traité par l'acide chlorhydrique et l'alcool, qui le changent en chlorures chromique et ammonique ; on ajoute alors un excès d'ammoniaque, on agite la masse, on dessèche doucement, puis l'on calcine, et l'on pèse l'oxyde chromique restant. Toutes les opérations se font sans filtration, dans une même capsule de platine ; en voir le détail dans le mémoire original. L'auteur a ainsi trouvé, comme moyenne de six opérations, le chiffre 52,061 pour le poids atomique du chrome (écart maximum $\pm 0,12$).

L. B.

Sur l'acide borique ; P. GEORGIEVICZ (*Journ. prakt. Chem.*, t. 38, p. 118). — L'auteur résume les divers arguments en faveur de la place assignée au bore, près de l'aluminium, dans le système périodique des éléments : existence d'un sulfate, d'un phosphate, d'un émétique boriques ; analogie des composés

alcoyliques ; isomorphisme de la datholite et de l'eucrase ; acidité extrêmement faible de l'acide borique.

L. B.

Sur une combinaison de l'acide borique avec l'anhydride sulfurique ; R. F. D'ARCY (*Chem. soc.*, t. 55, p. 155). — L'acide borique peut jouer parfois le rôle de base : ainsi dans le tartrate borico-potassique, dans le phosphate borique BoPO_4 de M. Gutavson (*D. ch. G.*, t. 3, p. 426 et t. 4, p. 976). Des sulfates boriques ont été décrits par MM. Merz (*Journ. prakt. Chem.*, t. 99, p. 182) et Schultz-Sellack (*D. ch. G.*, t. 4, p. 15). Ces auteurs ont respectivement trouvé pour leurs produits des compositions $5\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

A son tour, en mélangeant de l'acide borique en poudre avec un excès d'anhydride sulfurique, l'auteur a vu la masse s'échauffer et l'acide borique se dissoudre. En évaporant à 100° , jusqu'à ce que SO^3 cessât de se dégager, il a vu se concréter par refroidissement une masse blanche, très hygroscopique, fusible vers 215° , soluble dans l'acide sulfurique fumant. L'analyse conduit sensiblement à la formule $\text{BoH}^3\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^3$ ou $\text{Bo}(\text{HSO}^4)^3$, ce qui en fait un bisulfate borique.

L'anhydride borique ne semble pas susceptible de se combiner avec l'anhydride sulfurique.

L. B.

Sur la formation de l'oxysulfure de carbone ; C. BÖTTINGER (*D. ch. G.*, t. 32, p. 306). — A propos de la récente note de M. A. Gautier (*C. R.* t. 107, p. 911), qui a obtenu de l'oxysulfure de carbone en chauffant de l'argile dans un courant de vapeur de sulfure de carbone, l'auteur rappelle qu'il a, dans un travail sur l'outremer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 182, p. 317), obtenu du gaz oxysulfure de carbone en calcinant un mélange d'outremer et de charbon.

L. B.

Sur des combinaisons de l'anhydride arsénieux avec l'anhydride sulfurique ; R. H. ADIE (*Chem. soc.*, t. 55, p. 157). — Divers travaux ont déjà été publiés sur ce sujet, notamment par MM. Schultz-Sellack (*D. ch. G.*, t. 4, p. 109) et R. Weber (*ibid.*, t. 19, p. 3185 ; *Bull.*, t. 47, p. 393). L'auteur dissolvait jusqu'à refus de l'anhydride arsénieux dans de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration, et obtenait par refroidissement des cristaux décomposables par l'eau, que l'analyse a montré être des sulfates arsénieux anhydres de diverses

compositions $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SO}_3$. Avec l'anhydride sulfurique, on obtient $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3$; l'acide de Nordhausen fournit $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3$ et $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. L'acide sulfurique H_2SO_4 concentré donne $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ et $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$; les acides moins concentrés ne fournissent que ce dernier sel ou de l'anhydride arsénieux.

Les sels $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$ et $\text{AsO}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ou $\text{As}(\text{SO}_3)_3$ obtenus par Weber n'ont pas été retrouvés par l'auteur; ou tout au moins leur production est douteuse dans les conditions où celui-ci s'est placé.

L. B.

Sur les periodates (II); C. W. KIMMINS (*Chem. Soc.*, t. 55, p. 148). — Suite d'un mémoire antérieur. (*Ibid.*, t. 51, p. 356; *Bull.* t. 49, p. 765). — *Periodates de plomb*. — En traitant une solution de nitrate de plomb par une solution de periodate de sodium ou de periodate de potassium, on obtient un précipité amorphe d'un jaune clair, de $\text{Pb}^2\text{H}^4(\text{IO}_6)_2$. Si la précipitation se fait en liqueur acidulée par l'acide azotique, ou bien si l'on traite le sel précédent par un acide et qu'on évapore la solution, on voit se faire une poudre jaune foncé de $\text{Pb}^3(\text{IO}_5)_2$, attirant rapidement l'humidité. On obtient encore ce second sel en déshydratant le premier par une calcination prolongée à 275° . Enfin, les sels précédents, chauffés avec de l'acide azotique concentré, donnent une petite quantité d'une poudre rouge vif, probablement $\text{Pb}(\text{IO}^4)_2$.

Periodates ferriques. — On obtient par double décomposition un précipité qui, séché à 100° , forme une poudre brun-rouge FeH^3O^9 , inaltérable par ébullition avec l'acide azotique étendu. Si l'acide azotique est concentré, on voit se faire une poudre jaune vif $\text{Fe}(\text{IO}^4)_3$.

Periodates ferreux. — En précipitant le sulfate ferreux par le periodate de potassium $\text{K}^4\text{I}^3\text{O}^9$, on voit se déposer un sel cristallin rouge brique $\text{Fe}^5(\text{IO}^6)_2$, tandis que le periodate de sodium $\text{Na}^2\text{H}^3\text{IO}^6$ donne le sel ferreux correspondant FeH^3IO^6 , sous forme de précipité brun clair.

Periodates de cuivre. — En faisant bouillir un mélange de solution de sulfate de cuivre et de periodate de sodium, on obtient le sel Cu^2HIO^6 en petits cristaux verts brillants. On voit se déposer le même sel par le periodate de potassium, et de plus un autre sel plus soluble. Le periodate cuivrique est très soluble dans l'acide nitrique. La solution donne par évaporation un sel jaune cristallin non analysé.

Periodates de nickel. — Si l'on mélange à froid des solutions

d'un sel de nickel et de periodate de sodium, il n'y a pas de réaction; mais à l'ébullition, il se fait un précipité floconneux jaune-verdâtre de $\text{Ni}^3(\text{IO}^3)^2$. Par le periodate de potassium, on obtiendrait un précipité gélatineux vert-bleuâtre, qui, séché à 100° , se transforme en un sel cristallin noir $\text{Ni}^2\text{I}^2\text{O}^9$.

Periodate de cadmium CdHIO^5 . — Poudre brun clair obtenue par précipitation au moyen du periodate de sodium, et plus difficilement au moyen du periodate de potassium.

En somme, l'auteur a obtenu quatre séries de sels dérivant des acides métaperiodique HIO^4 , mésoperiodique H^3IO^5 , paraperiodique H^5IO^6 et diperiodique $\text{H}^4\text{I}^2\text{O}^9$; il termine son mémoire par des considérations relatives aux moyens de passer d'une série à une autre.

L. B.

Sur une variété cubique de l'oxyde bismutheux;
M. P. MUIR et **A. HUTCHINSON** (*Chem. soc.*, t. 55, p. 143). — Le cyanure de potassium précipite en blanc à froid une solution d'azotate de bismuth; ce précipité est constitué par de l'hydrate bismutheux. Il reste inaltéré si on le fait bouillir avec un excès de cyanure de potassium.

Mais si l'on précipite à chaud le nitrate de bismuth par une solution concentrée de cyanure de potassium, on voit se former un précipité brun-rouge amorphe, déjà étudié, avec des résultats contradictoires, par divers auteurs. Ce précipité, bouilli avec de la potasse en solution concentrée, donne une liqueur rouge foncé, et se transforme lui-même en une poudre cristalline, dense, d'un gris-noirâtre, devenant jaune pâle par calcination à l'air. Cette substance est difficilement soluble dans les acides, très peu attaquable par la potasse concentrée bouillante. Examinée au microscope, elle se montre entièrement constituée par des tétraèdres réguliers modifiés par les facettes du cube. L'analyse quantitative a fait voir qu'on a affaire à de l'oxyde bismutheux Bi^2O^3 , avec de petites quantités de silice, potasse, eau, carbone et azote.

L'acide bismutheux est donc susceptible comme ses analogues, les oxydes arsénieux et antimonieux, de revêtir deux formes cristallines distinctes, l'une rhombique, l'autre cubique. La variété cubique d'oxyde de bismuth offre une densité supérieure à celle de la variété rhombique (8,828 au lieu de 8,3).

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Oxydation des carbures C_6H^{10-2} ; G. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3343). — Ce mémoire fait suite aux recherches déjà résumées (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 1, p. 248). Le diallyle, traité par le permanganate de potassium, fixe de l'oxygène et de l'eau et se transforme en hexylérythrite.

Dans un flacon de 5 litres, on introduit 1 litre d'eau et 30 grammes de diallyle; puis on verse peu à peu, mais en agitant fortement, une solution de 77 grammes de permanganate dans 2 litres d'eau.

Le liquide est évaporé et convenablement traité. (Voir *loc. cit.*) Après des cristallisations répétées dans l'alcool absolu, on obtient 1 gramme environ d'hexylérythrite $C_6H^{10}(OH)_4$, en masses cristallines formées de tables aiguës, brillantes, incolores, atteignant parfois une longueur de quelques millimètres.

Ces cristaux fondent à $95^{\circ},5$; leur goût est franchement sucré. Peu solubles dans l'alcool absolu froid, ils se dissolvent bien dans l'alcool bouillant, mais sont insolubles dans l'éther. Leur solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés.

Les eaux-mères alcooliques de l'hexylérythrite renferment en petite quantité un corps très hygroscopique, assez soluble dans le mélange éthéro-alcoolique, et qui possède également la composition d'un alcool tétratomique : ce serait un isomère de l'hexylérythrite.

Il est très probable que le divinyle et les autres hydrocarbures constitués de la même façon que le diallyle se comportent comme ce dernier vis-à-vis du permanganate.

On peut donc établir cette règle :

Les oléfines et les hydrocarbures de la classe du diallyle fixent directement l'hydroxyle OH sous des influences oxydantes; chaque double liaison est remplacée par 2OH, et l'on obtient ainsi des alcools polyatomiques.

CH. C.

Oxydation des combinaisons non saturées; G. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3317). — L'oxydation des alcools non saturés était, *à priori*, intéressante à étudier. Ces corps ont en quelque sorte une double fonction : ils sont alcools, ils sont non saturés. Donneront-ils une aldéhyde, fixeront-ils au contraire 2OH

comme les corps non saturés? Cette dernière hypothèse est la règle, la première n'est qu'une exception.

Ainsi, l'*éthylvinylcarbinol* $C^2H^5.CHOH.CH=CH^2$, traité par le permanganate, se transforme essentiellement (rendement 68 0/0) en *penténylglycérine* $C^2H^5.CHOH.CHOH.CH^2OH$.

Cette glycérine bout à 192° sous 63 millimètres de pression. $D=1,0851$. Elle est sucrée, et soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions. L'anhydride acétique la transforme en triacétine bouillant à $264-255^\circ$ sous la pression ordinaire, à 177° sous 52 millimètres $D=1,122$ à 0° ; à 18° on a $D=1,103$.

Le *méthylallylcarbinol* donne de même une *penténylglycérine* (rendement 82 0/0). Cette glycérine, isomérique avec la précédente, a une saveur d'abord sucrée, puis brûlante. $D_0=1,135$; $D_{22}=1,120$. Elle distille à 180° sous 27 millimètres de pression; sa triacétine bout à $269-270^\circ$ sous 740 millimètres.

Enfin, l'alcool allylique, dans les mêmes conditions, fournit la glycérine ordinaire caractérisée par l'analyse de sa *tribenzoïne* fusible à $73-74^\circ$. Ces recherches seront continuées dans la série aromatique. Aussi l'acétylougénol donne le glycol correspondant; l'alcool cinnamique permet de préparer facilement la *stycérine*.

En résumé, les corps non saturés s'oxydent en obéissant aux lois suivantes basées en grande partie sur les travaux de l'auteur :

Les combinaisons non saturées soumises à l'oxydation peuvent :

1° Se comporter comme les hydrocarbures correspondants, c'est-à-dire fixer 2OH (alcools tertiaires, acétones, acides),

2° S'oxyder comme les combinaisons saturées. (Les aldéhydes seules sont dans ce groupe : ainsi l'acroléine, l'aldéhyde crotonique, etc., fournissent uniquement l'acide non saturé correspondant);

3° Une partie du composé fixe 2OH, l'autre partie s'oxyde (alcools primaires et secondaires).

CH. C.

Dibromacétone symétrique; E. HJELT et V. O. SIVÉN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 3288). — Cette acétone s'obtient par oxydation de l' α -dibromhydrine (50 gr.) au moyen d'un mélange de dichromate (25 gr.) et d'acide sulfurique étendu (acide 40 gr., eau 40 gr.).

L'huile brute est traitée par le bisulfite de sodium; la combinaison bisulfitique est lavée à l'éther, comprimée énergiquement, puis décomposée par l'acide sulfurique. Le rendement s'élève à 20-25 0/0 de la dibromhydrine employée.

L'acétone n'est pas distillable, sauf sous une pression très ré-

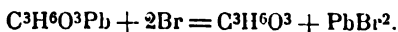
duite. Elle n'a pu encore être solidifiée, ce qui tient peut-être à ce qu'elle renferme quelque impureté.

La combinaison bisulfite $\text{C}^3\text{H}^4\text{OBr}^2\text{NaHSO}^3 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ est bien cristallisée en tables brillantes.

La dibromacétone donne avec l'ammoniaque un produit d'addition $\text{C}^3\text{H}^4\text{OBr}^2\text{AzH}^3$ très instable; traitée par la baryte, elle se transforme en un corps qui réduit la liqueur de Fehling. Le carbonate de potassium la transforme en un sirop noir très réducteur, à odeur de caramel, mais sans goût sucré. Ce sirop doit renfermer la dioxyacétone, ou plutôt ses produits de décomposition.

CH. C.

Oxydation de la glycérine; E. FISCHER et J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2634). — Les auteurs ont réussi, en traitant le glycérate de plomb par le brome, à obtenir le glycérose avec un rendement satisfaisant. La réaction se passe suivant l'équation :



Préparation du glycérate de plomb. — On emploie de l'hydrate de plomb préparé en précipitant à chaud du nitrate de plomb par un grand excès d'ammoniaque, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, séché au bain-marie et tamisé. On ajoute en une fois, en ayant soin d'agiter, 500 grammes de cet hydrate à 1 kilogramme de glycérine à 85 0/0 maintenue en ébullition; on obtient une masse laiteuse, fluide, qu'on refroidit en la plongeant dans l'eau glacée et qu'on additionne de 2 litres et demi d'alcool refroidi. Il se forme un précipité de glycérate, qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool et à l'éther, en l'essorant soigneusement après chaque lavage; finalement, on le sèche au bain-marie et on le tamise.

Ce glycérate renferme une petite quantité d'acide azotique; il détone quand on le chauffe, et s'enflamme au contact du chlore ou du brome liquide.

Décomposition du glycérate de plomb par le brome. — On étale le glycérate en couche mince sur des assiettes qu'on surmonte de capsules de porcelaine renfermant du brome et qu'on recouvre d'une cloche; on peut ainsi traiter, en une seule opération, 300 ou 400 grammes de glycérate. Au bout de six heures, le glycérate est transformé en une masse jaune, qui devient blanche à l'air; on l'agite avec de l'alcool absolu (2 litres pour le produit obtenu avec 860 grammes de glycérate); on filtre et on lave encore à l'alcool (700 centimètres cubes). La solution alcoolique a une réaction faiblement acide et un pouvoir réducteur correspondant à

celui d'une solution de glucose renfermant 90 ou 95 grammes. Les sels de plomb renferment encore une petite quantité de substance réductrice que l'eau leur enlève facilement.

La solution alcoolique est immédiatement évaporée dans le vide à 250 centimètres cubes; le résidu a une réaction fortement acide; on le traite par un excès de carbonate de baryum et on l'agite avec trois fois son volume d'éther. La majeure partie du glycérose passe en solution; on récupère ce qui en reste dans le résidu, mélange de résines et de sels de baryum, en traitant ce résidu par 150 centimètres cubes d'alcool chaud et reprécipitant par trois fois le volume d'éther. On ajoute 250 centimètres cubes d'eau au mélange des solutions éthéro-alcooliques, et on amène, par évaporation dans le vide au bain-marie, à 170 centimètres cubes. Le pouvoir réducteur du sirop ainsi obtenu correspond à 55 grammes de glucose; si on l'évapore à sec, il perd par polymérisation une partie de son pouvoir réducteur. Comme le glycérose obtenu par M. Grimaux au moyen de noir de platine, il fermente sous l'influence de la levure de bière; il donne avec la phénylhydrazine, au bout de très peu de temps, un précipité de phénylglycérozone.

Ce corps n'est pas homogène; c'est un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone, comme le prouve l'action de l'acide cyanhydrique. Si, en effet, on fait digérer le sirop renfermant le glycérose à 50-60° avec l'acide cyanhydrique concentré, et si on saponifie la masse par la méthode indiquée par Kiliani, on obtient un mélange de deux acides, dont il est facile de séparer les sels de baryum. L'un présente la plus grande analogie avec l'acide érythroglucique; l'autre est très probablement l'acide trioxysobutyrique encore inconnu.

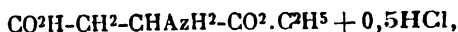
A. FB.

Combinaisons diazoïques et azoïques de la série grasse; TH. CURTIUS et F. KOCH [*J. f. prakt. Ch.* (2), t. 38, p. 472; (II^e) *Bull.*, t. 47, p. 575]. — Le chlorhydrate de l'aspartate diéthylique prend naissance quand on mélange cet éther avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Il cristallise de sa solution alcoolique sous forme d'aiguilles groupées en étoiles.

Le chlorhydrate de l'aspartate diméthylique est en prismes très hygroscopiques.

Le chlorhydrate de l'aspartate monoéthylique s'obtient quand on fait réagir l'acide aspartique sur l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool. Il fond à 199-200°.

On obtient aussi un *hémichlorhydrate*



qui fond à 180-181°.

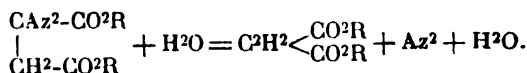
Acide diazosuccinique. — Pour préparer les éthers de cet acide on emploie le produit brut obtenu en saturant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'éther aspartique. On évapore ensuite l'alcool au bain-marie et on abandonne le résidu sirupeux sur la potasse pendant trois à quatre semaines. Il se dépose au bout de ce temps des cristaux.

Éther diazosuccinamique. — Cet éther prend naissance dans l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'acide diazosuccinique, un groupe OC^2H^5 étant transformé en AzH^2 .

On abandonne à froid pendant une semaine l'éther en question avec deux fois son volume d'ammoniaque aqueuse. Tout le liquide se prend en une bouillie de cristaux jaunes, qu'on fait recristalliser dans l'éther.

L'éther méthyllique fond à 84°, l'éther éthylique à 110-112°.

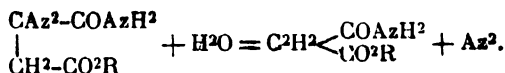
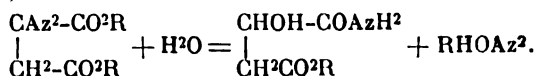
Quand on fait agir l'eau bouillante sur l'acide diazosuccinique, on le transforme en éther fumarique :



Le fumarate de méthyle ainsi obtenu fond à 101-102°.

La *fumaramide* fond à 232° en noircissant.

Éthers diazosuccinamique et eau. — On obtient des éthers *malamiques* et *fumaramiques*, d'après les équations suivantes :



L'acide malamique ainsi préparé, extrait d'un de ses éthers, est cristallisé en petits prismes fondant à 146°, ayant une réaction fortement acide et ne se combinant pas à l'acide sulfurique.

Le *fumaramate de méthyle* fond à 160-162°.

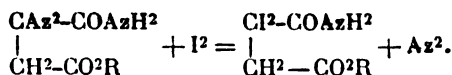
Le *malamate de méthyle* fond à 106°.

Les acides organiques se combinent aux éthers diazosucciniques en mettant l'azote en liberté.

On obtient ainsi le *benzoylmalamate d'éthyle*, qui fond à 96-97°. Il suffit de chauffer à 140-150° le mélange des deux corps.

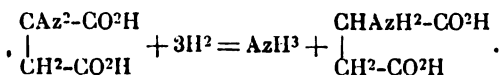
L'éther méthylique fond à 78-80°.

Les halogènes agissent sur ces éthers en remplaçant les deux atomes d'azote par deux atomes d'halogène :

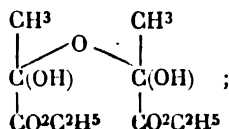


Cet éther fond de 128 à 131° en se décomposant; il forme des aiguilles peu solubles et très peu colorées.

Quand on réduit, par le zinc en poudre et l'acide acétique, le produit brut de l'action du nitrite de sodium sur le chlorhydrate de l'aspartate diéthylique, on obtient de nouveau de l'acide aspartique :



Éther α-diazopropionique $\text{CH}^3\text{-CAz}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. — On traite par l'acide nitreux le chlorhydrate de l'éther éthylique de l'alanine, comme on fait pour le chlorhydrate du glycocollate d'éthyle. Ce chlorhydrate est en cristaux fondant à 64-68°. L'éther qui prend naissance dans ces circonstances est très peu stable. Quand on veut sécher sa solution étherée sur le chlorure de calcium, elle se colore en orangé. On a pu en retirer une combinaison bouillant à 80-86°, sous 120 millimètres de pression, que l'auteur nomme *éther dioxypionique* et qui aurait pour formule de constitution :



il prendrait naissance par fixation d'eau et d'oxygène sur l'éther diazopropionique.

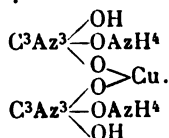
Les portions supérieures de la distillation bouillent vers 120-150° sous la même pression et abandonnent des cristaux fondant à 95°. Ce nouveau corps serait l'éther *azoxypionique* qui prendrait naissance par fixation d'une molécule d'eau sur l'éther azopropionique en même temps qu'une partie de l'azote se dégage.

L. BV.

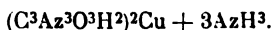
Sur les cyanurates métalliques; A. CLAUS et O. PUTENSEN [*J. f. prakt. Ch.*, (2) t. 36, p. 208]. — Quand on traite une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre par l'acide cyanurique, on obtient des cristaux améthyste ou fleur de pêcher. Cette réaction sert souvent à caractériser l'acide cyanurique. On a

prétendu que les cristaux ainsi obtenus n'avaient pas une composition constante.

Les auteurs ont repris l'étude de cette réaction ; ils ont analysé les cristaux dans 18 expériences différentes dans lesquelles ils faisaient varier dans les limites les plus larges les proportions des divers réactifs employés. Ils ont, dans tous les cas, trouvé des cristaux de composition constante et répondant à la formule $(C^3Az^3O^3H^3)^2Cu + 2AzH^3$:



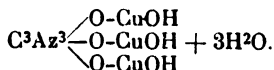
Quand on fait bouillir ces cristaux avec une solution étendue d'ammoniaque, ils absorbent 1 molécule de ce gaz en donnant un sel violet cristallisant en petites aiguilles de formule



Quand on traite ce même sel par l'ammoniaque concentrée et bouillante, il se forme une poudre d'un bleu foncé qui n'est pas stable et que l'eau décompose en ammoniaque et $(C^3Az^3O^3H^3)Cu + 3AzH^3$.

Cette combinaison est sans doute le sel neutre ammoniocuivrique.

Si l'on fait bouillir dans un ballon quelques grammes du sel fleur de pêcher avec de l'eau, on obtient un précipité vert qui est un *cyanurate basique de cuivre* :

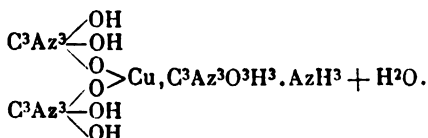


Ce sel prend naissance d'après l'équation :

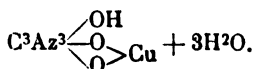


On peut aussi obtenir ce sel basique en faisant bouillir une solution d'acide cyanurique avec un excès d'oxyde cuivrique fraîchement précipité.

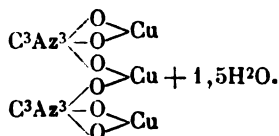
On a fait agir l'acide cyanurique en solution dans l'eau bouillante sur le carbonate de cuivre fraîchement précipité dans le but de préparer le cyanurate monocuivrique ; on n'y est pas arrivé ; mais répétant la même expérience dans une atmosphère ammoniacale, on a eu le sel double suivant :



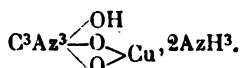
Si l'on prépare le cyanurate monosodique et qu'on le chauffe légèrement avec la quantité calculée de sulfate de cuivre, il se produit un précipité gris-bleu, qui n'est autre que le cyanurate monocuivrique



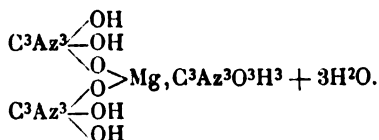
Enfin, on a réussi à préparer le sel neutre de cuivre par double décomposition du sulfate de cuivre avec le sel acide de magnésium ; sa constitution est la suivante :



Quand on traite ce sel neutre, qui est d'un vert pur, par une solution assez concentrée d'ammoniaque, il prend une couleur violet foncé et se transforme en un nouveau sel de formule :



Cyanurate acide de magnésium



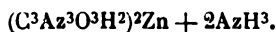
Ce sel prend naissance quand on ajoute peu à peu du carbonate de magnésium dans une solution aqueuse bouillante d'acide cyanurique.

Cyanurate de cadmium ammoniacal. — Ce sel qui, par sa composition, répond au sel fleur de pêcher, se forme d'une manière analogue.

Cyanurate ammoniozincique $\text{C}^3\text{Az}^3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Zn}, 2\text{AzH}^3$. — Ce sel

prend naissance si l'on traite une solution ammoniacale de sulfate de zinc par une solution ammoniacale d'acide cyanurique. C'est un sel blanc formant de beaux cristaux brillants.

Dans les eaux-mères de ce sel de zinc se trouve un autre sel analogue par sa composition au sel fleur de pêcher



Cyanurate neutre de nickel ammoniacal $(C^3Az^3O^3H^3)^2Ni + 4AzH^3$. — Ce sel s'obtient en mélangeant des solutions chaudes de sulfate de nickel ammoniacal et de cyanurate d'ammoniaque; il forme des aiguilles d'un bleu vert, qu'une longue ébullition avec l'eau transforme en un sel rose de composition $(C^3Az^3O^3H^3)^2Ni + 2AzH^3$.

Cyanurate de nickel. — On obtient ce sel et les sels correspondants de cobalt et de manganèse en traitant une solution bouillante d'acide cyanurique par un carbonate fraîchement précipité. Celui-ci a pour formule $(C^3Az^3O^3H^3)^2Ni + 2C^3Az^3O^3H^3 + 8H^2O$.

Le sel de cobalt a pour composition $(C^3Az^3O^3H^3)^2Co + 6H^2O$.

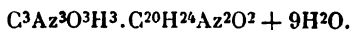
Le sel de manganèse $(C^3Az^3O^3H^3)^2Mn + C^3Az^3O^3H^3$.

Cyanurate de tétraméthylammonium $C^3Az^3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{O}-\text{Az}(\text{CH}^3)^4 \end{matrix}$. —

On mélange des solutions en quantité calculée d'acide cyanurique et d'hydrate de tétraméthylammonium. C'est un sel incolore, dégagant, quand on le chauffe, l'odeur de la triméthylamine.

Cyanurate de quinoléine $C^3Az^3O^3H^3.(C^9H^7Az)^3$. — Ce sel se forme par le mélange des solutions alcooliques des deux corps réagissant, si l'on a soin de mettre un léger excès de quinoléine. Il forme des cristaux incolores.

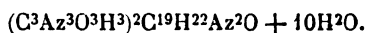
Cyanurate de quinine. — Fines aiguilles blanches fondant à 237° en se décomposant. Leur formule est



Cyanurate acide de quinine $(C^3Az^3O^3H^3)^2C^{20}H^{24}Az^2O^2 + 7H^2O$. — Il fond à 243°.

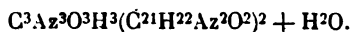
Cyanurate de cinchonine $C^3Az^3O^3H^3.C^{19}H^{22}Az^2O$. — Il fond à 254°.

Cyanurate acide de cinchonine



Il fond à 286°.

Cyanurate basique de strychnine



Il fond à 287°. Il est un peu soluble dans l'eau et aussi dans l'alcool.

Cyanurate de strychnine $C^3Az^3O^3H^3.C^{21}H^{22}Az^2O^2 + H^2O$. — Il fond à 295°.

Cyanurate de narcotine $C^3Az^3O^3H^3.C^{22}H^{23}AzO^7 + 1,5H^2O$. — Il fond à 175°.

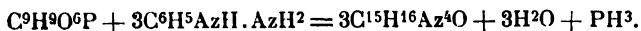
Cyanurate de caféine $C^3Az^3O^3H^3.C^8H^{10}Az^4O^2 + 4H^2O$. — Très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Cyanurate acide de caféine $(C^3Az^3O^3H^3)^3.C^8H^{10}Az^4O^2 + 8H^2O$.

L. BV.

Action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur les aldéhydes et les acides acétoniques (II); J. MES-SINGER et E. ENGELS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2919). — Dans l'action de l'hydrogène phosphoré sur une solution éthérée d'acide pyruvique, on obtient une combinaison de formule $C^9H^9O^6P$ (*Bull.*, t. 30, p. 125). Ce composé, quoique neutre, est soluble dans les alcalis et les acides froids. A une température plus élevée, tous les acides, sauf l'acide acétique, lui font éprouver une décomposition totale. Ce corps ne semble pas renfermer d'hydroxyle, car il a été impossible de préparer un dérivé acétylé ou benzoylé. Le brome est sans action sur lui; l'eau le décompose en régénérant l'acide pyruvique et dégageant l'hydrogène phosphoré. D'après les quantités respectives de ces deux produits, on peut s'assurer que le composé $C^9H^9O^6P$ est bien formé par l'union de 1 molécule d'hydrogène phosphoré et de 3 molécules d'acide pyruvique avec élimination de 3 molécules d'eau.

La phénylhydrazine, en solution alcoolique, réagit énergiquement sur ce corps, et l'on obtient des aiguilles blanches fusibles à 132° , insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool froid. Ces aiguilles répondent à la formule $C^9H^9O^6P + 3C^6H^5AzH.AzH^2$. La réaction s'est faite sans élimination d'eau. Mais si l'on emploie un excès de phénylhydrazine et si l'on opère à une température un peu plus élevée, on voit se dégager un gaz qu'il est facile de reconnaître à ses propriétés. C'est de l'hydrogène phosphoré, et l'on obtient de belles tables brillantes, fusibles à 162° , d'un corps $C^{15}H^{16}Az^4O$ formé dans la réaction

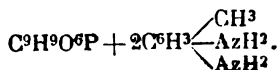


L'aniline réagit aisément sur le corps primitif; on obtient un produit d'addition fusible à 156° , qui a pris naissance d'après l'équation



Ce composé se forme même lorsque l'on emploie un excès d'aniline.

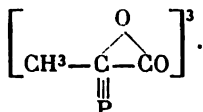
De même, la toluylènediamine permet de préparer un produit bien cristallisé, fusible à 178° , en éprouvant une décomposition partielle; ce produit a pour composition



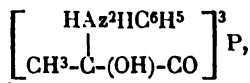
Enfin, la phénylhydrazine, en réagissant sur le composé $C^{21}H^{23}O^6Az^3P = C^9H^9O^6P + 2C^6H^5AzH^2$, le transforme en une combinaison $C^{24}H^{23}Az^3O^3$ fusible à 169° ; le phosphore s'est dégagé à l'état de gaz phosphoré.

En s'appuyant sur les faits observés aussi bien dans le premier mémoire que dans celui-ci, on peut admettre les formules de constitution suivantes :

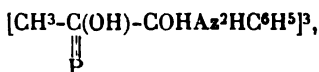
Le corps $C^9H^7O^6P$ doit s'écrire



La phénylhydrazine le transforme d'abord en



puis en



Ceci posé, il est facile de se rendre compte des formules très compliquées que doivent avoir les dérivés obtenus avec l'aniline, etc.

Ces dérivés doivent, en résumé, porter les noms suivants :

$C^9H^9O^6P$	acide phosphore-trianhydropyruvique,
$C^{27}H^{33}O^6Az^6P$	hydrazide de l'acide phosphore-trihydropyruvique,
$C^{21}H^{23}Az^3O^6P$	dianilide de l'acide phosphore-trihydropyruvique,
$C^{15}H^{16}Az^4O$	hydrazide de l'acide hydrazone-pyruvique,
$C^{23}H^{23}Az^5O^2$	anilide de l'acide dihydrazone-pyruvique.

CH. C.

Recherches sur les hydrazoximes; H. de PECHMANN et K. WEHSARG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2994). — Les hydrazoximes sont des composés qui sont à la fois hydrazones et oximes. On peut les obtenir soit par l'action de la phénylhydrazine sur les acétoximes, soit en faisant réagir l'hydroxylamine sur les acétone-hydrazones.

La *dinitrosoacétone-hydrazone* $C(\text{AzOH})C(\text{Az}^3\text{HC}^6\text{H}^5)C(\text{AzOH})$ précédemment décrite (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2989) est le premier corps connu de cette série de composés; elle constitue la mésoxalaldéhyde- α - ω - ω -hydrazinedioxime. Les hydrazoximes sont attaquées par les acides étendus et fixent ainsi soit H^2O , soit $2\text{H}^2\text{O}$;

mais leur nombre est encore trop restreint pour qu'il soit possible de formuler une loi générale. Il est donc plus prudent d'indiquer, pour chaque corps en particulier, la manière dont il se comporte vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

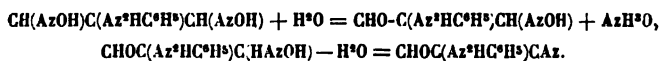
La *méthylglyoxal- α - ω -hydrazoxime* (nitrosoacétonehydrazone) $\text{CH}^3\text{C}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{CAzOH}$ s'obtient par l'action de la phénylhydrazine sur la nitrosoacétone; elle cristallise en prismes jaunâtres fusibles à 134° , solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine; l'acide chlorhydrique la transforme en une combinaison, fusible à 197° , de méthylglyoxalosazone et d'acide. Cette combinaison, traitée par les alcalis, abandonne l'osazone fusible à 145° .

La *diacétylhydrazoxime* ou méthylnitrosoacétonehydrazine $\text{CH}^3\text{C}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{C}(\text{AzOH})\text{CH}^3$ se prépare en traitant la nitrosométhylacétone par la phénylhydrazine. Elle fond à 158° . Sa solution sulfurique est jaune, mais vire au bleu sous l'action du chlorure ferrique. L'acide chlorhydrique la décompose en un mélange de diacétylhydrazine et de diacétylosazone.

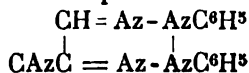
La dinitrosoacétonehydrazone ou *mésosaxalaldéhyde- α - ω - ω -hydrazonedioxime* a été déjà décrite.

L'acide chlorhydrique la transforme en α -hydrazone du cyanure de glyoxylyle $\text{CHOC}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{CAz}$.

Cette transformation singulière peut s'expliquer par les réactions suivantes :



Cette hydrazone fond à 161° en se décomposant; elle est soluble dans les liquides neutres autres que l'eau. Traitée en solution alcoolique bouillante par la phénylhydrazine, elle se transforme en osazone $\text{CH}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{C}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)\text{CAz}$ fusible à 161° , et cette osazone, oxydée par un mélange de bichromate de potassium et d'acide acétique, se change en osotétrazone

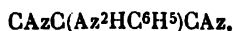


qui fond à 137° en se décomposant.

L'*hydrazoxime α - ω* du cyanure de glyoxylyle



s'obtient en traitant l'hydrazone par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Elle forme des aiguilles jaunes peu solubles, fusibles à 240° . Sous l'action du perchlorure de phosphore, cette hydrazoxime perd H^2O et donne l'hydrazone du nitrile mésosaxalique



fusible à 135° en éprouvant une décomposition partielle. Ce corps est soluble dans les alcalis, et, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, il fixe une molécule d'eau pour donner le corps primitif.

Dans toutes les préparations de l'hydrazone du cyanure de glyoxylyle, on obtient comme produit secondaire l'osazone $C^{13}H^{13}Az^2$ en cristaux feuilletés, fusibles à 165°.

Les produits précédents ont été obtenus au moyen de la phénylhydrazine. Si on remplace ce composé par la méthylphénylhydrazine, on peut obtenir les corps suivants :

Méthylglyoxal- α - ω -méthylphénylhydrazoxime



fusible à 118°; se dissout en jaune dans l'acide sulfurique, et cette solution se colore en violet sous l'action du chlorure ferrique.

Mésosaxaldéhyde- α - ω - ω -méthylphénylhydrazonedioxime



fond à 137°; soluble dans les liquides neutres et les alcalis. L'acide chlorhydrique la transforme en α -méthylphénylhydrazone du cyanure de glyoxylyle $CHOC(Az^2CH^3C^6H^5)CAz$, fusible à 113°,5, insoluble dans les alcalis.

La phénylhydrazine en solution acétique transforme cette hydrazone en un composé $CH(Az^2HC^6H^5)C(Az^2CH^3C^6H^5)CAz$ fusible à 181°.

L'aniline produit le corps $CH(AzC^6H^5)C(Az^2CH^3C^6H^5)CAz$ fusible à 150-151° et décomposable par l'acide chlorhydrique en régénérant l'hydrazone primitive.

Cette hydrazone, sous l'action de l'hydroxylamine, se transforme en hydrazoxime $CH(AzOH)C(Az^2CH^3C^6H^5)CAz$ fusible à 178°.

L'anhydride acétique donne le dérivé acétylé



fusible à 121°,5. Ce dérivé saponifié par la soude, régénère l'hydrazoxime fusible à 178°.

CH. C.

Action de l'éther chlorocarbonique sur les combinaisons sodées de l'acétylacétone, de l'éther acétylacétique et de l'éther malonique; L. CLAISEN et W. ZEDEL (D. ch. G., t. 21, p. 3397). — Lorsque l'on fait réagir l'éther chlorocarbonique sur la combinaison sodique de l'acétylacétone, on n'obtient pas l'éther diacétylacétique, ou acétyl-

acétonemonocarbonique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} \\ \text{CH}_3 - \text{CO} \end{array} > \text{CHCOOC}^2\text{H}^5$, mais un éther

dicarbonique $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$.

De même, par l'action de l'éther chlorocarbonique sur l'éther acétylacétique sodé, on n'obtient pas l'éther acétylmalonique $\begin{array}{c} \text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} > \text{CH}.\text{COOC}^2\text{H}^5$, ainsi que l'ont avancé Ehrlich, Conrad et Guthzeit et tout nouvellement Michael, mais bien un éther dicarbonique de l'éther acétylacétique $\begin{array}{c} \text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$.

Enfin, le soi-disant éther méthényltricarbonique, que Conrad et Guthzeit ont obtenu par l'action de l'éther chlorocarbonique sur le malonate d'éthyle, semble, d'après sa densité de vapeur, répondre non pas à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^6$, que lui ont assignée les précédents auteurs, mais bien à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^8 = \text{C}(\text{COOC}^2\text{H}^5)^4$, qui en fait un éther méthanetétracarbonique. Du reste, les différences de composition centésimale de ces corps calculées d'après l'une ou l'autre de ces formules sont si faibles qu'une erreur est pardonnable. Ce fait est si vrai que, dans une rectification (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3567), M. Claisen, après de nouvelles déterminations de densités de vapeur, confirme absolument les travaux de Conrad et Guthzeit qu'il avait démentis moins d'un mois auparavant.

CH. C.

Sur les sulfines et la valence du soufre; H. KLINGER et A. MAASSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 242, p. 193). —

D'après Krüger (*Journ. prakt. Chem.*, t. 14, p. 193), les composés que l'on obtient en combinant d'une part le sulfure d'éthyle avec l'iodure de méthyle, d'autre part le sulfure d'éthyle et de méthyle avec l'iodure d'éthyle, ne sont pas identiques, mais isomères, et de fait il a donné les constantes physiques d'un certain nombre de sels doubles différents dans les deux cas. Mais ces combinaisons sulfoniques subissent facilement des transformations moléculaires; ainsi l'iodure de triéthylsulfine, chauffé à 100° avec de l'iodure de méthyle, donne de l'iodure de triméthylsulfine et de l'iodure d'éthyle. Les auteurs ont repris les expériences de Krüger en opérant de plusieurs façons : 1° le sulfure d'éthyle et l'iodure de méthyle sont combinés à froid (au-dessous de 20°); 2° le produit est cristallisé par refroidissement de sa solution chaude; 3° la combinaison a lieu à chaud; et de même pour l'iodure d'éthyle et le sulfure d'éthyle et de méthyle. Sauf dans le dernier cas, par le procédé n° 3, où il se fait un produit très impur, ils ont toujours obtenu le même corps.

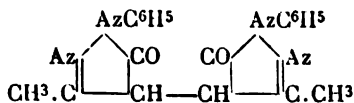
L'identification a été faite par les iodocadmates, les chloromercures, le chloroplatinate, le chloraurate, et par les iodures eux-mêmes. L'accord a toujours été satisfaisant. Il en résulte que, dans ces combinaisons sulfoniques, le soufre est réellement tétratomique, qu'on n'a point affaire à des combinaisons moléculaires, et de plus que les quatre atomicités du soufre sont bien égales entre elles.

O. S. P.

Nouveaux dérivés de l'éther diacétylsuccinique;
L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 33, p. 158). — Lorsque l'on maintient l'éther diacétylsuccinique à une température de 170-190°, il se décompose en alcool, qui distille, et en une huile épaisse non distillable, qui ne tarde pas à se solidifier en partie, par suite de la formation d'un corps nettement cristallisé. Ce résidu est agité avec une lessive alcaline, qui ne dissout que les cristaux; on la décante, et par addition d'acide chlorhydrique étendu on précipite un corps soluble dans l'alcool absolu, constituant l'éther isocarbopyrotritarique $C^{10}H^{12}O^5$. Les produits huileux sont composés d'éther pyrotritarique bouillant à 208-210° et de carbopyrotritarate diéthylique bouillant à 274-276°.

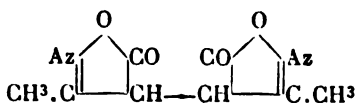
L'éther isocarbopyrotritarique pur fond à 110° et bout à 280° sous une pression de 15 millimètres. Il est peu soluble dans l'eau et les acides étendus; il se dissout au contraire dans l'ammoniaque ou les alcalis. L'anhydride carbonique le précipite de ses solutions. Il possède des propriétés éminemment réductrices : ses sels d'or et d'argent se décomposent même à froid avec mise en liberté du métal. Le chlorure ferrique colore en bleu sa solution alcoolique.

Traité par la phénylhydrazine en solution acétique, il donne une abondante cristallisation de bisphénylméthylpyrazolone



déjà décrite (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 338, p. 170).

Par l'action de l'hydroxylamine en solution acétique, on obtient de jolies aiguilles détonant à 190° d'un corps $C^8H^8Az^3O^4$ déjà décrit (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 336, p. 298) et possédant la constitution suivante :

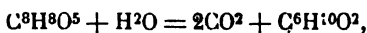


L'acide isocarbopyrotritarique peut s'obtenir en saponifiant

l'éther par 8 fois son poids de soude à 20 0/0. On chauffe pendant cinq à dix minutes, et l'on s'arrête au moment où la solution ne précipite plus sous l'action d'un courant de gaz carbonique.

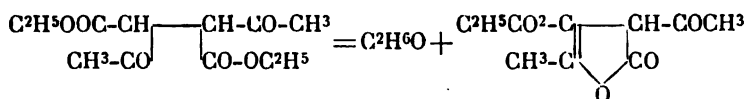
Le liquide est alors refroidi par de la glace, et traité par l'acide sulfurique à 25 0/0. Il se produit un abondant précipité que l'on fait recristalliser dans l'alcool et qui possède la composition $C^8H^8O^5$.

Cet acide est un réducteur énergique. Si on le chauffe avec 5 volumes d'eau en tubes scellés à 110-120°, il se décompose suivant l'équation

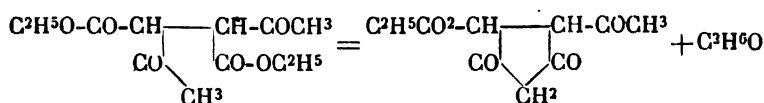


en donnant un corps qui possède la composition et les propriétés de l'acétonylacétone de Paal.

En chauffant l'acide un peu au-dessus de son point de fusion, on voit se dégager de l'acide carbonique, et il se forme un corps contenant $C^7H^8O^3$, fusible à 175°, volatil à 174° sous une pression de 135 millimètres. La formule de l'éther isocarbopyrotritarique ne peut être encore établie avec certitude; cependant sa genèse ne peut s'expliquer que par l'une des deux réactions suivantes, lui assignant des formules différentes entre lesquelles on peut hésiter,



ou bien



CH. C.

Saponification de l'éther diacétylsuccinique : acétonylacétone et acide diacétylsuccinique; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 22, p. 168). — L'éther diacétylsuccinique, abandonné pendant quelques jours avec une lessive de soude à 3 0/0, se décompose de la façon suivante :



Pour séparer l'acétonylacétone, on peut saturer le liquide de carbonate de potassium (l'acétone surnage alors), ou même épuiser par l'éther le produit de la réaction.

L'acétonylacétone pure bout à 194° sous 754 millimètres. Chauffée avec la phénylhydrazine en solution acétique, elle donne une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Par distillation dans la vapeur

d'eau on obtient une masse cristalline fusible à 90-92°, volatile à 270°, et possédant toutes les propriétés du phénylamidodiméthylpyrrol.

L'acide diacétylsuccinique s'obtient en traitant l'éther (4 parties) par une lessive de soude à 25 0/0 (5 parties). Le produit de la réaction est agité avec une grande quantité d'éther et, par évaporation du solvant, on obtient un sirop épais, qui dans le vide se prend bientôt en une masse cristalline. Les cristaux sont peu solubles dans l'éther, on les débarrasse donc facilement de l'huile qui les imprègne, et par un simple lavage on obtient l'acide diacétylsuccinique pur.

Cet acide n'est pas réducteur ; il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique. L'acide chlorhydrique, à la température du bain-marie, le transforme en acide carbopyrotritarique. CH. C.

Sur le dicarboxyglutarate d'éthyle ; M. GUTHRIE et O. DRESSER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2233). — Lorsqu'on réduit le dicarboxyglutaconate d'éthyle par l'hydrogène naissant, on obtient un acide répondant à la formule $\text{CH}(\text{COOH})^2\text{CH}^2\text{CH}(\text{COOH})^2$, qui n'est autre que l'acide dicarboxyglutarique.

Lorsqu'on opère la réduction au moyen de divers agents réducteurs, en milieu acide, on obtient directement l'éther tétréthylrique de cet acide, qu'on peut considérer comme le méthylène-dimalonate d'éthyle. Mais les rendements sont peu satisfaisants et l'opération est pénible. La préparation est, au contraire, facile lorsqu'on traite le sodomalonate d'éthyle par l'iodure de méthylène :



L'éther obtenu bout sans décomposition à 200-203°, sous la pression de 15 millimètres. Le rendement est de 70 à 80 0/0 du rendement théorique. Le corps ainsi préparé est une huile assez épaisse, incolore, de densité 1,116 à 15°.

Lorsqu'on saponifie cet éther par la potasse concentrée et chaude, on obtient l'acide dicarboxyglutarique, qu'on purifie en passant par le sel de baryum insoluble, et qui fond à 168-170°, en perdant de l'acide carbonique et se transformant en acide glutarique.

L'éther a déjà été obtenu par Perkin, comme produit de condensation de l'aldéhyde formique avec le malonate d'éthyle, et désigné par lui sous le nom de propane-tétracarbonate d'éthyle ; l'acide fait partie des produits de l'action du chlorure de méthyle sur le sodomalonate d'éthyle, étudiés par Kleber.

A. FB.

Sur l'oxalolévulate d'éthyle; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2583). — Pour préparer cet éther, on ajoute à de l'éthylate de sodium sec, additionné de 10 fois son poids d'éther absolu, de l'oxalate d'éthyle (un peu plus de 1 molécule par molécule d'éthylate); on agite et on abandonne le mélange à lui-même pendant douze heures; puis on ajoute la quantité calculée de lévulate d'éthyle. Au bout de quelques jours, on agite la solution étherée trouble, convenablement refroidie, avec de l'eau, qui détermine la séparation d'une couche étherée renfermant l'oxalate d'éthyle qui n'a pas réagi. On acidifie la couche aqueuse, et on dissout dans l'éther l'huile qui se sépare. On lave la solution étherée avec du carbonate de sodium, on filtre et on se débarrasse de l'éther à basse température.

L'oxalolévulate d'éthyle, dont le poids s'élève à 80 0/0 du poids de lévulate employé, ne distille sans décomposition que lorsqu'on l'a purifié en traitant par un acide sa combinaison cuivrique ou potassique. Il bout à 198° sous la pression de 27 millimètres. C'est une huile épaisse, incolore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; le chlorure ferrique colore sa solution alcoolique en rouge intense; l'eau de baryte y donne un précipité blanc. Bien que sa constitution ne soit pas encore établie, il semble se former d'après l'équation :



Lorsqu'on traite sa solution alcoolique par l'acétate de cuivre, il se forme un précipité vert sale, qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu bouillant, fournit de petites aiguilles vert foncé, insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool chaud, qui fondent en se décomposant à 190-200°, et répondent à la formule $(\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{O}^6)^2\text{Cu}$.

La combinaison potassique s'obtient en traitant l'éther, en solution étherée, par le carbonate de potassium. Il se produit une masse blanche volumineuse, qui cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles très solubles dans l'eau et qui se décompose en fondant à 180-183°.

Lorsqu'on traite à la température ordinaire, molécule à molécule, l'oxalolévulate d'éthyle par la phénylhydrazine, il se forme un produit huileux avec séparation d'eau. Si l'on chauffe pendant quelques heures au bain-marie, on obtient un corps solide, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu ou dans la ligroïne. Les aiguilles soyeuses qu'on peut préparer ainsi sont insolubles dans l'eau et

dans la soude étendue, très solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool chaud ; elles présentent des propriétés basiques faibles, fondent à 83-84°, et répondent à la formule $C^{17}H^{20}Az^2O^4$.

Il n'est pas possible de dire actuellement si ce corps appartient à la classe des pyridazines ou des pyrazols ; c'est certainement un éther dicarbonique, car si on le traite par la potasse alcoolique, on obtient un acide $C^{13}H^{12}O^4Az^2$, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles renfermant une molécule d'eau, fusibles à 165-167°, très solubles dans l'alcool et dans le carbonate de sodium ; la dissolution dans ce dernier dissolvant se fait avec dégagement d'acide carbonique.

A. FB.

Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres (IV) ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2631).

— Le problème qui consiste à retourner des osazones aux sucres qui les fournissent n'a été résolu d'une manière satisfaisante que pour la phénylglucosazone ; il consiste à préparer, par la réduction de l'osazone au moyen du zinc et de l'acide acétique, une amine qu'on transforme en sucre par traitement à l'acide azoteux. Mais le rendement est très faible et l'auteur a dû renoncer à ce procédé pour préparer de grandes quantités d'acrose.

Il y a une autre méthode qui donne de meilleurs résultats. L'acide chlorhydrique fumant dissout à froid les osazones de tous les sucres et les décompose avec séparation de chlorhydrate de phénylhydrazine. Ainsi, avec la phénylglucosazone on obtient un corps qui, d'après ses réactions, doit avoir la constitution



et doit être considéré comme un produit d'oxydation du dextrose et du lévulose. L'auteur le désigne sous le nom d'oxyglucose. Toutes les osazones donnent des produits analogues ; l'auteur a étudié jusqu'ici l'oxyglucose et l'oxylactose.

Oxyglucose. — On broie la phénylglucosazone avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique fortement refroidi ; on obtient un liquide rouge foncé, qui, au bout d'une heure et demie à la température de 5-10°, a laissé déposer tout le chlorhydrate de phénylhydrazine qu'il peut fournir. La liqueur filtrée est additionnée de trois fois son volume d'eau froide, neutralisée par le carbonate de plomb et décolorée au noir animal ; en ajoutant ensuite un excès d'eau de baryte, on obtient la combinaison plombique de l'oxyglucose, mélangée d'un excès d'hydrate de plomb, sous la forme d'un précipité amorphe jaunâtre. On le traite par l'acide sulfurique

étendu, on se débarrasse de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryum ; la liqueur filtrée, évaporée dans le vide, fournit l'oxyglucose à l'état de sirop. Ce corps réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition, est précipité par l'eau de baryte ou l'acétate basique de plomb ; il n'est pas fermentescible et se distingue en outre du glucose en ce qu'il fournit avec la phénylhydrazine une combinaison qui se dépose déjà à froid et surtout à 50-60°.

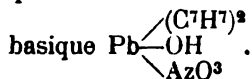
Oxylactose. — On opère avec la phényllactosazone comme avec la phénylglucosazone, mais l'oxylactose n'a pu être isolé jusqu'ici. Sa présence est cependant prouvée par ce fait qu'avec la phénylhydrazine on obtient à froid la phényllactosazone au bout de cinq à dix minutes, ce qui ne se produit pas avec le lactose ; la précipitation est encore plus complète et plus rapide à 60-70°.

La liqueur qui renferme l'oxylactose, chauffée au bain-marie avec 4 0/0 d'acide chlorhydrique pendant une heure et demie, fournit un mélange d'oxyglucose et de galactose, qu'on peut déceler par leurs combinaisons phénylhydrazinées. L'auteur en conclut que le sucre de lait, anhydride de 1 molécule de dextrose et 1 molécule de galactose, doit renfermer et ne renfermer qu'une fois le groupe de COH-CHOH-, l'oxylactose renfermant le groupe COH-CO-.

A. FB.

Sur les combinaisons aromatiques du plomb ;
A. POLIS (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3424). — Le plombtétrap.-crésyle, obtenu en chauffant un alliage de plomb et sodium avec du p.-bromotoluène en présence d'éther acétique (*Bull.*, t. 48, p. 725), est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré vers 200° en chlorure de plomb et toluène chloré.

Le chlore, le brome et l'iode le transforment en dérivés de formule $Pb(C^7H^7)_2R^2$. Ces corps sont peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus dans le chloroforme et le sulfure de carbone : ils se décomposent avant de fondre. Par l'action de l'azotate d'argent en solution alcoolique, ils se transforment en nitrato de plombdi-p.-crésyle. Ce corps s'obtient aussi par l'action directe de l'acide nitrique sur le plombtétracrésyle ; il se décompose avec explosion quand on le chauffe. L'eau ou l'ammoniaque le transforment en sel



Les acides gras réagissent de même sur le plombtétraphényle ; l'acétate $Pb \begin{cases} (C^7H^7)_2 \\ (C^2H^3O)_2 \end{cases} + 2H^2O$ fond à 183°,5 sans décomposition ; le formiate est anhydre et infusible, mais se décompose entière-

ment vers 230° . Le bichromate de potassium les transforme en un précipité de formule $\text{Pb} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CrO}^4 \end{smallmatrix} \right\rangle^2$. Par l'hydrogène sulfuré, on obtient de même le *sulfure* $\text{Pb} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{S} \end{smallmatrix} \right\rangle^2$ qui cristallise facilement dans un mélange d'alcool et de benzine et se décompose par la chaleur en donnant entre autres produits du p.-dicrésyle. O. S. P.

Recherches sur un dérivé non basique accompagnant l'aniline; C. HELL et Th. ROCKENBACH (*D. ch. G.*, t. 22, p. 505). — Lorsque l'on distille dans un courant de vapeur l'aniline brute, après saturation par l'acide chlorhydrique, on obtient un corps plus léger que l'eau et non basique. Le point d'ébullition varie entre 240 et 270° , et, après de nombreuses rectifications, la portion principale passe entre 258 - 263° . C'est un corps azoté (2,09 0/0) qui n'a pu être purifié par distillation; aussi les auteurs l'ont soumis à l'oxydation par le permanganate pour en étudier les dérivés. Il se forme ainsi de l'acide téréphtalique, de l'acide bromotéréphtalique, de l'acide p.-toluïque, ainsi que quelques acides gras. Indépendamment de ces acides, il se produit dans l'oxydation deux corps cristallisés, dont l'un fusible à $122^{\circ},5$ contient 16,06 0/0 de soufre, 53,08 de charbon et 4,28 d'hydrogène; il semble constituer un dérivé sulfoné; l'autre n'a pu être étudié par suite de sa trop faible proportion.

Après séparation de ces cristaux, il reste une huile qui bout entre 255 et 264° et qui répond à peu près à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$. Avec l'acide nitrique, elle donne un dérivé fusible à 228° qui, par hydrogénation, se convertit en base $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{AzH}^2$. Celle-ci libre est très altérable; toutefois son chloroplatinate a été analysé.

Avec l'acide sulfurique, l'hydrocarbure donne le dérivé *mono-sulfoné* $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{SO}^3\text{H}$, de même avec le brome on a un dérivé disubstitué $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{Br}^2$.

En traitant de même la toluidine, on obtient des résultats analogues; mais l'hydrocarbure principal, quoique présentant aussi la même composition que le précédent, en diffère par certains points. Il ne donne pas de dérivé nitré, fusible à 228° , mais un corps gommeux. Avec le brome, il semble donner un dérivé $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{Br}^2$. L'acide sulfurique se comporte avec lui comme avec le dérivé de l'aniline.

O. S. P.

Étude de l'acide o.-nitranilinesulfonique et de ses dérivés; R. NIETZKI et Zd. LERCH (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3220). — L'acide nitranilinesulfonique se prépare en chauffant

au bain-marie l'acétanilide avec 3 parties d'acide sulfurique fumant à 20 0/0 d'anhydride. Lorsque l'attaque est terminée, on ajoute 2 parties d'acide sulfurique ordinaire, puis on laisse tomber goutte à goutte la quantité théorique d'acide azotique dilué dans son volume d'acide sulfurique concentré. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 0°. La masse est traitée par une petite quantité de glace; et si l'on a bien opéré, si l'acétanilide était pure, le liquide se prend en une bouillie d'aiguilles jaunes.

L'acide sulfonique obtenu est très soluble dans l'eau pure, mais peu soluble dans l'eau saturée de gaz chlorhydrique, ce qui facilite sa purification.

Chauffé pendant longtemps avec de la potasse, il perd de l'ammoniaque et donne le sel $C^6H^3OKSO^3KAzO^3$ d'un acide nitrophénolsulfonique.

L'acide o.-nitranilinesulfonique, traité par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, laisse déposer des aiguilles de l'acide nitrodiazobenzinesulfonique $C^6H^3AzO^3 \begin{smallmatrix} Az=Az \\ \diagdown \\ SO^3 \end{smallmatrix}$. Ce dernier acide, réduit

par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, donne le dérivé sulfoné de l'o.-phénylènediamine $C^6H^3 \begin{smallmatrix} (AzH^2)^2 \\ \diagdown \\ HSO^3 \end{smallmatrix}$. Avec les o.-quinones, ou les acides croconique et rhodizonique, ce dérivé donne des azines déjà décrites (*Bull.*, t. 50, p. 477).

L'acide o.-nitrodiazobenzinesulfonique, traité par le chlorure stanneux en solution acide bien froide, donne un faible dégagement d'azote, et laisse déposer des aiguilles jaunes, de l'acide o.-nitrophénylhydrazine-p.-sulfonique $HSO^3C^6H^3AzO^3.AzH.AzH^2$, peu soluble dans l'eau froide. Ce dérivé nitré, traité par un excès de chlorure stanneux en présence d'étain libre, se transforme en acide amidohydrazinesulfonique, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, auquel il se combine pour donner le sel



Sur un produit d'oxydation de la triamidobenzine; E. MÜLLER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 856). — Lorsque l'on fait passer un courant lent d'oxygène dans une solution aqueuse de chlorhydrate de triamidobenzine (1.2.4), additionnée d'acétate de sodium et légèrement chauffée, il se précipite des aiguilles vertes qui constituent l'acétate d'une nouvelle base répondant à la formule $C^{12}H^{11}Az^3$.

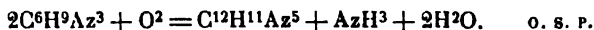
La base libre cristallise en aiguilles brunes, solubles dans l'al-

cool et dans l'eau chaude, beaucoup plus que le composé obtenu dans les mêmes conditions avec la tétramidobenzine symétrique (*D. ch. G.*, t. 22, p. 440). Elle présente une belle fluorescence jaune et se dissout en rouge dans l'acide acétique, tandis qu'avec l'acide sulfurique elle donne une coloration jaune qui, par addition d'eau, passe au violet, au rouge, et revient au jaune. A 100°, elle se décompose en perdant de l'azote.

Elle donne plusieurs séries de sels difficiles à isoler : on a obtenu un azotate $C^{12}H^{11}Az^3(AzO^3H)^2 \cdot 2H^2O$ par l'addition d'acide nitrique étendu à sa solution acétique.

Chauffée avec de l'anhydride acétique, elle fournit un dérivé triacétylé $C^{12}H^6Az^3(C^2H^3O)^3$.

D'après ces réactions et en la comparant au produit obtenu de même avec la tétramidobenzine, l'auteur lui attribue la formule d'une triamidophénazine qui se forme alors d'après l'équation :



Sur deux azoxytoluènes isomériques dérivés du p.-nitrotoluène; J. V. JANOVSKY et K. REIMANN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 40). — Lorsque l'on réduit par la poudre de zinc et la soude le p.-nitrotoluène, il se forme, comme l'ont déjà montré les auteurs (*Bull.*, III^e série, t. 1, p. 260), du p.-azotoluène, fusible à 144°, qui cristallise seul, quand on reprend le produit de la réaction par une grande quantité d'acide acétique. Par concentration, il se dépose un mélange de plusieurs substances, que l'on peut séparer en les faisant cristalliser dans l'alcool : d'abord un corps rouge, fusible à 109° et ressemblant beaucoup au p.-azotoluène; puis deux azoxytoluènes isomériques fondant, l'un à 75°, l'autre à 70°, et enfin un hydrazotoluène qui fond à 126° et est très peu soluble dans la ligroïne.

Le poids moléculaire des deux azoxytoluènes, déterminé par la méthode cryoscopique, correspond à la formule $C^{14}H^{14}Az^2O$ pour les deux isomères. L' α -azoxytoluène (fusible à 70°) se présente sous forme de cristaux jaune de soufre, plus solubles que ceux de son isomère, qui est jaune orangé. Traités par l'acide sulfurique cristallisable (l'acide fumant ne réagit qu'à une température trop élevée), ils donnent des produits différents. Le dérivé α fournit un acide monosulfoné incristallisable et dont les sels non alcalins sont très peu solubles, tandis que le β -azoxytoluène donne un dérivé disulfoné, dont les sels cristallisent mal par suite de leur grande solubilité. Avec l'acide nitrique fumant, ils paraissent, au contraire, donner tous les deux le même dérivé nitré, fusible à 196°. o. s. p.

Sur le pentamidotoluène; A. W. PALMER (*D. ch. G.*, t. 21, p. 3501). — Le dibromotoluène 1.3.5, chauffé avec 20 parties d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, se transforme en dérivé *trinitré*, soluble dans l'alcool, fusible à 229-230°. Ce corps, chauffé sous pression au bain-marie avec une solution alcoolique d'ammoniaque pendant huit heures, donne le *trinitrodiamidotoluène*, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme de prismes jaunes, fusibles à 222°.

L'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent à froid et il se forme ainsi le *pentamidotoluène*, que l'on obtient à l'état de trichlorhydrate. Ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et se colore en bleu foncé à l'air. Le perchlorure de fer y détermine la formation d'un précipité noir amorphe. L'étude de ses réactions sera terminée prochainement.

O. S. P.

Sur l'o-nitrophénylhydrazine; A. BISCLTER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 240). — L'*o-nitrophénylhydrazine* s'obtient très facilement, en partant de l'*o-nitraniline*, par diazotation et traitement ultérieur par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique. Elle cristallise en aiguilles soyeuses, jaunes, et fournit des sels bien cristallisés. Elle donne par réduction l'*amidophénylhydrazine*, cristallisée en feuillets blancs qui brunissent rapidement à l'air.

L'auteur se propose de faire avec ces produits diverses condensations.

F. R.

Oxydation de l'orthophénylènediamine; O. FISCHER et E. HEPP (*D. ch. G.*, t. 22, p. 355). — En faisant des recherches sur les quinone-anilides et les indulines, les auteurs ont remarqué que les orthodiamines substituées se transformaient facilement en dérivés de la phénazine.

Griess a signalé depuis longtemps une base $C^{12}H^{10}Az^4$ obtenue par oxydation de l'orthophénylènediamine; les auteurs ont constaté que la formule établie par Griess est exacte et que la base en question est selon toute probabilité une *diamidophénazine*. Cette base, qu'on obtient en traitant le chlorhydrate d'*o*-phénylènediamine par le perchlorure de fer, se présente sous la forme de longues aiguilles brun jaune; elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur verte; ses solutions dans la benzine et l'alcool sont douées d'une fluorescence vert jaune, tandis que la

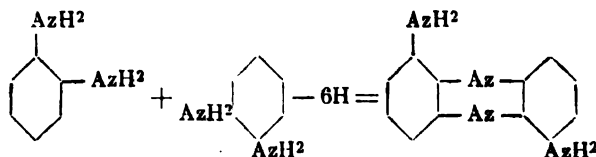
solution alcoolique de ses sels est caractérisée par une fluorescence rouge orange.

La combinaison *diacétylique* $C^{16}H^{14}Az^4O^2$ est difficilement soluble dans la plupart des véhicules. Elle cristallise en aiguilles jaune clair, qui ne fondent pas d'une manière bien nette vers 270° .

Lorsqu'on chauffe la diamidophénazine avec 4 parties de zinc en poudre, il se sublime des aiguilles rouges magnifiques, semblables à l'alizarine et fusibles à 265° ; cette nouvelle base est la *monamidophénazine* $C^{12}H^9Az^3$.

Les solutions étendues de ce composé sont douées d'une fluorescence rouge orange; ses sels neutres donnent des solutions de la couleur de la safranine. La monamidophénazine, traitée par l'acide nitreux, est facilement transformée en phénazine.

La réaction qui donne naissance à la diamidophénazine peut être interprétée par le schéma suivant :



F. R.

Sur la constitution de quelques combinaisons azoïques mixtes; Fr. R. JAPP et F. KLINGEMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, **247**, p. 190 à 225). — Nous renvoyons pour une partie de ce mémoire aux notes déjà publiées (t. **49**, p. 796, 868 et 993), dans lesquelles les auteurs établissent que les composés azoïques mixtes, tels que ceux qu'on obtient par l'action des sels diazoïques sur l'éther acétylacétique ou ses dérivés mono-alcoylés doivent être envisagés comme des hydrazides; ainsi l'azophénylacétone est représentée par la formule $CH^3.CO.CH=Az-AzHC^6H^5$ et non par $CH^3CO.CH^2.Az=AzC^6H^5$. Les auteurs nomment *aldéhydrazides* et *acétohydrazides* les hydrazides dérivées des aldéhydes et des acétones, comme on distingue les aldoximes et les acétoximes. L'azophénylacétone dérivant du méthylglyoxal ou aldéhyde pyruvique devient dans cette nomenclature la *pyruvaldéhydrazide*.

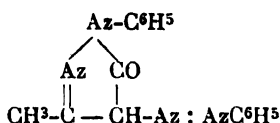
L'anhydride acétique bouillant transforme la pyruvaldéhydrazide en un *dérivé acétylé* précipitable par l'eau et cristallisable dans l'éther de pétrole ou dans la benzine en cristaux quadratiques fusibles à 93° . Ce dérivé acétylé fournit avec la phénylhydrazine le

composé $\text{CH}^3\text{C}-\text{CH}=\text{Az}-\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})\text{C}^6\text{H}^5$ qui cristallise dans l'alcool
 $\parallel$
 $\text{Az}.\text{AzHC}^6\text{H}^5$
 bouillant en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 229°.

L'action du méthylate de sodium sur un mélange bouillant de pyruvaldéhydrazide avec 4 molécules d'iodure de méthyle donne naissance au *dérivé méthylé* $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}=\text{Az}.\text{Az}(\text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}^5$, qui cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles aplaties incolores, fusibles à 64°; son dérivé phénylhydrazinique fond à 151-152° et cristallise en aiguilles jaunâtres. Le *dérivé éthylé* correspondant fond à 55°.

L'action de l'éther chloracétique, suivie de celle de l'éthylate de sodium, conduit après saponification à un acide $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$, soit $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}:\text{Az}^2.(\text{C}^6\text{H}^5)\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$. Cet acide a déjà été mentionné (t. 49, p. 868).

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR QUELQUES COMPOSÉS ACÉTONIQUES RENFERMANT DÉJÀ LE GROUPE PHÉNYLHYDRAZIQUE. — Le *phénylhydrazine-glyoxylate d'éthyle* (ou éther azophénylacétylacétique) chauffé en solution acétique à 120-130° avec de la phénylhydrazine fournit par le refroidissement des aiguilles à reflet bleu, fusibles à 155° : c'est la *phényl*₍₁₎-*méthyl*₍₃₎-*pyrazolone-azobenzine*₍₄₎ de M. Knorr :

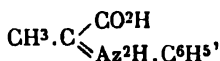


Acide phénylhydrazinacétylglyoxylique et phénylhydrazine. — Le produit est l'acide *osazonacétylglyoxylique*, fusible à 209°, 212° d'après M. Knorr) $\text{CH}^3.\text{C}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$
 $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$. Cet acide se sépare en fines aiguilles jaunes.

Pyruvaldéhydrazine et phénylhydrazine. — La réaction a lieu en solution alcoolique et fournit le même produit que celui obtenu par M. de Pechmann en traitant le méthylglyoxal par la phénylhydrazine (voir t. 49, p. 869).

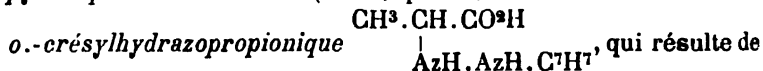
ACTION DES SELS DIAZOÏQUES SUR LES DÉRIVÉS ALCOYLÉS DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE. — Le sodium méthylacéto-acétate d'éthyle étant traité par le chlorure de diazobenzine, en refroidissant, fournit une huile rouge qui se concrète après quelque temps. Le produit, fusible à 117°, cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles jaunes.

C'est l'éther de l'acide *phénylhydrazine-pyruvique*



déjà décrit par MM. Fischer et Jourdan (t. 49, p. 387). L'acide libre cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 185°; MM. Fischer et Jourdan indiquent 192° (et non 169 comme ils l'avaient imprimé par erreur). L'acide *phényl-α-hydrazopropionique*, qui en dérive par hydrogénation, fond à 172° (152-153° d'après Fischer et Jourdan). Dans cette réduction il y a en même temps mise en liberté d'aniline et d'alanine.

Le chlorure d'o.-diazotoluène en agissant sur le méthylacétate d'éthyle fournit, après saponification, l'acide *o.-crésylhydrazine-pyruvique* de M. Raschen (t. 49, p. 820). Il fond à 156°. L'acide



o.-crésylhydrazopropionique son hydrogénation, cristallise en petites aiguilles fusibles à 143°.

L'acide *p.-crésylhydrazinepyruvique*, obtenu par la même voie que le dérivé ortho, est en lamelles jaunes, fusibles à 162°; son éther fond à 106°.

Éthylacétylacétate d'éthyle et chlorure de diazobenzine. — Le produit de la réaction est l'éther de l'acide *phénylhydrazinepro-*

pionylformique $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{Az} \cdot \text{AzHC}^6\text{H}_5 \end{array}$ ou *phényl-α-azobutyrique*. Cet acide cristallise dans la benzine en aiguilles soyeuses jaunes, fusibles à 152°. Il donne par l'action de l'amalgame de sodium l'acide *phényl-α-hydrazobutyrique*. Celui-ci se ramollit à 165°, puis donne un sublimé, si bien que le résidu est à peu près nul à 245°, température à laquelle le résidu fond, après s'être de nouveau concrété.

SELS DIAZOÏQUES ET ACIDES ACÉTONIQUES. — L'action du chlorure de diazobenzine sur l'acide acétylacétique fournit la pyruvaldéhydrazide ou azophénylacétone. C'est le meilleur procédé pour obtenir ce corps. On dissout 65 grammes d'éther acétylacétique dans 30 grammes de potasse caustique dissoute dans 1,120 grammes d'eau; après vingt-quatre heures, on acidule le liquide et on y ajoute une solution légèrement acide de chlorure de diazobenzine, préparé avec 47 grammes d'aniline et 35 grammes d'azotite de sodium. Pour activer la réaction, qui est très lente, on ajoute à la solution acide un excès d'acétate de sodium. L'hydrazide se dépose à l'état cristallin.

Il a déjà été fait mention (t. 49, p. 998) de l'action du chlorure

de diazobenzine sur les acides méthyl- et éthylacétylacétiques. Les monohydrazides formées dans ces réactions donnent les *dihydrazides* ou *osazones* correspondantes qui se forment aussi par l'action de la chaleur (*loc. cit.*).

ED. W.

Sur l'anhydride diphénique et sur l'acide o.-diphénylène-acétone-carbonique; C. GRAEBE et Ch. AUBIN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **247**, p. 257 à 288). — Les auteurs ont annoncé (*Bull.*, t. **48**, p. 71) que l'acide diphénique peut fournir par déshydratation soit l'anhydride diphénique, soit l'acide diphénylène-acétonecarbonique :



La production de l'anhydride diphénique est déterminée par l'action du chlorure d'acétyle à froid, de l'anhydride acétique à partir de 100°; par l'action de PCl_3 bouillant ou de PCl_5 à 120°, l'action du chlorure de zinc bouillant. L'oxychlorure de phosphore fournit, suivant les cas, l'anhydride diphénique ou l'acide acétone-carbonique. Ce dernier (ou plutôt son chlorure) se forme par l'action de POCl_3 à l'ébullition. Il résulte de l'action de SO^4H^2 à chaud sur l'acide diphénique, ou de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ à froid. L'acide sulfurique transforme l'anhydride diphénique à chaud en acide acétone-carbonique, dont la production est accusée par une coloration rouge.

ANHYDRIDE DIPHÉNIQUE. — On chauffe l'acide diphénique avec son poids d'anhydride acétique en tubes scellés à 140-150°. L'anhydride cristallise par le refroidissement en longues aiguilles ou en prismes fusibles à 217° (corrigé; M. Anschütz a indiqué 210-213; *Bull.*, t. **39**, p. 67). Il est insoluble dans l'eau froide; à l'ébullition, il est lentement converti en acide diphénique. Il est sublimable; mais une surchauffe le dédouble en CO^2 et diphénylène-acétone. Il est insoluble dans les carbonates alcalins et même dans les alcalis à froid, lentement soluble à l'ébullition. L'ammoniaque à chaud le convertit en diphénamate d'ammonium

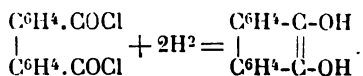


Les alcools éthylique et méthylique fournissent à l'ébullition les éthers diphéniques primaires; à 200°, sous pression, les éthers neutres.

Diphénate monométhylque $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$. — Il cristallise dans l'alcool méthylique en tables incolores, fusibles à 110°; il distille sans décomposition. Il est soluble dans les car-

bonates alcalins; les alcalis caustiques le saponifient à l'ébullition. L'éther mono-éthylique, également très stable, fond à 88°.

Chlorure diphénique $(C^6H^4)_2(COCl)_2$. — Il a été obtenu par l'action de PCl^5 sur l'anhydride à 180°, et purifié par cristallisation dans la benzine. Il fond à 93-94° et distille sans décomposition. Il est insoluble dans les carbonates alcalins. L'eau bouillante le transforme lentement en phénanthraquinone. Traité par le zinc et HCl , il est converti en phénanthrahydroquinone :



Acide diphénamique $C^{12}H^8.COAzH^2.COOH$. — Mis en liberté de son sel d'ammonium (voir plus haut), il cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 193°. La distillation le convertit en *diphénimide* $C^6H^4(CO)^2AzH$, cristallisable dans l'alcool en aiguilles incolores, qui fondent à 219-220° et se subliment en aiguilles. Sa formule est conforme à la densité de vapeur observée à 440°. Cette imide est insoluble dans les carbonates alcalins, soluble dans les alcalis caustiques, sans altération si ceux-ci ne sont pas trop concentrés. L'ammoniaque la transforme à chaud en *diphénamide* $(C^6H^4)_2(COAzH^2)^2$ qui se dépose peu à peu en tables microscopiques, fusibles à 208-209° et régénérant l'imide à une température plus élevée.

Hydrazides diphéniques. — Laphénylhydrazines s'unit à l'anhydride diphénique avec élévation de température, sans élimination d'eau. Le produit fond à 171°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool. On peut l'envisager comme l'

anilide de l'acide diphénamique $\begin{array}{c} C^6H^4-CO-AzH-C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4.CO^2H \end{array}$. Chauffé à 250°,

ce premier produit hydrazinique perd H^2O et se transforme dans la *phénylhydrazide* $C^{12}H^8(CO)^2Az.AzHC^6H^5$ (ou anilidodiphénimide), qui fond à 150°.

ACIDE O.-DIPHÉNYLÈNACÉTONE-CARBONIQUE. — Cet acide, dont les principales propriétés ont déjà été indiquées (t. 48, p. 71), peut distiller sans décomposition; surchauffé, il se dédouble en CO^2 et diphénylèneacétone. Réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque, il fournit l'acide o.-carboné de l'alcool fluorénique; avec $1H$ et le phosphore, il est converti en fluorène pur.

Les sels de cet acide sont d'un jaune d'or. Le sel d'ammonium $C^{12}H^7O.CO^2AzH^4 + H^2O$ est en aiguilles d'un jaune d'or foncé, assez peu solubles dans l'eau froide; il en est de même du sel de

sodium $C^{12}H^7O.CO^2Na + 6H^2O$. Le *sel d'argent* est un précipité jaune, anhydre, un peu soluble dans l'eau. Les éthers éthylique et méthylique cristallisent dans l'alcool en aiguilles jaunes; le premier fond à 103° , le second à 132° .

Le *chlorure* $\begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3-COCl \end{array} > CO$ est produit par l'action de 1 molécule PCl^3 sur 1 molécule de l'acide. Il distille à une température élevée et cristallise dans la ligroïne en cristaux jaunes fusibles à 128° . Il n'est décomposé que lentement par l'eau. L'action de 2 molécules PCl^3

sur l'acide donne lieu au *trichlorure* $\begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4-COCl \end{array} > CCl^3$. Après élimina-

tion du $POCl^3$ formé, on fait cristalliser le produit dans la ligroïne, qui l'abandonne en cristaux incolores, fusibles à 95° , solubles dans la benzine. L'eau bouillante ne le transforme que lentement en acide diphénacétonecarbonique. Traité par l'alcool froid, ce trichlorure fournit l'éther $(C^6H^4)_2CCl^3.COOC^2H^5$, qui cristallise par la concentration en aiguilles incolores, fusibles à 73° . Avec l'alcool bouillant, on obtient l'éther de l'acide acétonecarbonique.

Acétoxime $\begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3-CO^2H \end{array} > C = AzOH$. — Elle se forme lorsqu'on fait bouil-

lir le sel de sodium avec une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et précipitant par l'eau. Elle fond à 263° . Elle est soluble dans les carbonates alcalins; le *sel d'argent* est un précipité cristallin jaune.

Hydrazide $\begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3-CO^2H \end{array} > C = Az^2HC^6H^3$. — On chauffe à $150-160^\circ$

l'acide diphénylèneacétonecarbonique avec un excès d'hydrazine. Après quinze minutes, on ajoute de l'eau au produit, on acidule par l'acide sulfurique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool, d'où il se dépose en aiguilles brunâtres, fusibles à 205° et se décomposant à 210° avec dégagement de gaz. Elle est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides.

Acide o.-fluorènecarbonique $\begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^3-CO^2H \end{array} > CH^2$. — L'acide iodhydrique

réduit l'acide acétonecarbonique à l'état de fluorène, car il y a en même temps séparation de CO^2 ; mais on obtient l'acide carboné de ce carbure, en réduisant le trichlorure décrit plus haut par le zinc et l'acide acétique. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante,

l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il est en cristaux fusibles à 175°. Son éther méthylique fond à 64° et se présente en beaux cristaux transparents.

Acide o.-carboné de l'alcool fluorénique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{-CO}^2\text{H} \end{array} > \text{CHOH}$. — On

chauffe 10 grammes d'acide diphenylènacétonecarbonique avec 80 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 0/0, et on y ajoute peu à peu 20 grammes de poudre de zinc. Quand la solution est décolorée, on la filtre et on la précipite par HCl, puis on fait cristalliser le produit dans la benzine ou dans l'eau bouillante. Il fond à 203°.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid avec une couleur vert foncé. Ses solutions alcalines sont oxydées à froid par le permanganate de potassium qui régénère l'acide acétonique.

ACIDE DIPHENYLÈNACÉTONECARBONIQUE et PHÉNOL. — Envisageant cet acide acétonique comme l'anhydride diphenique, MM. Graebe et Mensching ont attribué au produit de condensation qu'il forme

avec le phénol la formule $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-C}=(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO} \end{array} > \text{O}$. (Bull., t. 25,

p. 702.) Ce produit dérive en réalité du groupement acétonique C^6H^4

$\begin{array}{c} | \\ > \text{C}=(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H} \end{array}$ La diphenylènacétone donne naissance, en

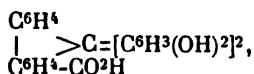
effet, à un composé analogue qui, insoluble dans les carbonates alcalins, se dissout dans les alcalins caustiques avec une belle cou-

leur rouge. On obtient ce composé $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} > \text{C}=(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2$ en chauffant

à 120° 5 grammes de diphenylènacétone avec 7^{gr},5 de phénol et 10 centimètres cubes de chlorure de zinc. Il fond à 300°, est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans la ligroïne.

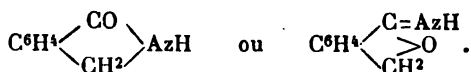
Le dérivé fourni par l'acide diphenylènacétonecarbonique (15 grammes de ce dernier avec 20 grammes de phénol et 25 grammes ZnCl_2 à 120°) est soluble dans le carbonate de sodium avec une couleur rouge fuchsine; l'addition de HCl le sépare sous forme d'un précipité cristallin. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique. Il fond à 165°. On a analysé le sel d'argent, qui est un précipité brun. L'anhydride acétique fournit un dérivé diacétylé $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^4(\text{C}^2\text{H}_3\text{O})^2$ en cristaux brunâtres.

La *résorcine* conduit au produit de condensation



poudre cristalline jaune brun, soluble dans les carbonates alcalins avec une couleur orangée et une fluorescence verte. ED. W.

Sur la phthalimidine; C. GRAEBE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 288 à 301). — L'auteur a décrit sous ce nom un produit de réduction de la phthalimide (t. 44, p. 633); M. Gabriel l'a obtenu aussi par l'action de l'acide azoteux sur la cyanobenzylamine ortho (t. 49, p. 206). Il n'est pas possible, comme l'observe aussi M. Gabriel, de décider jusqu'à présent si ce composé a pour formule



Cette constitution est liée à celle de la phthalimide elle-même, qu'elle régénère par l'action du permanganate. Après avoir décrit en détail la préparation de la phthalimidine et de la phtalide, et rappelé leurs principales propriétés, l'auteur en fait connaître quelques sels et dérivés.

Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^7\text{OAzHCl}$, très soluble dans l'eau, s'obtient en fines aiguilles blanches lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution chloroformique de la base. Il fond à 150° en perdant de l'acide (la phthalimide ne fournit pas de chlorhydrate). Le *picrate de phthalimidine* $\text{C}^8\text{H}^7\text{OAz} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$ se précipite en lamelles jaune clair et cristallise par refroidissement dans l'eau, l'alcool ou la benzine en grandes tables, fusibles à 140°. Le *chloraure* $(\text{C}^8\text{H}^7\text{OAz})^2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$ est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide et fusibles à 175°. La *phthalimidine argentique* $\text{C}^8\text{H}^6\text{AgOAz}$ est un précipité peu soluble dans l'eau, qu'on obtient par l'addition d'un peu d'ammoniaque à la solution aqueuse de la base mélangée d'azotate d'argent. Un excès d'ammoniaque dissout le précipité et l'abandonne sous forme cristalline par évaporation.

L'action du brome sur la phthalimidine en solution chloroformique donne lieu à un précipité jaune sans dégagement de HBr; après évaporation du dissolvant et de l'excès de brome, on trouve une augmentation de poids correspondant à une fixation de Br^2 par 2 molécules de base. Le dosage du brome s'accorde aussi assez bien avec la formule $(\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO})^2\text{Br}^2$.

L'*acétylamidine* $C^8H^6OAz(C^2H^3O)$, obtenue par l'action de l'anhydride acétique, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores fondant à 151° ; elle ne donne pas de dérivé nitrosé comme la base elle-même.

La *nitrosophthalimidine* $C^8H^6OAzAzO$, déjà signalée, n'est pas décomposée par l'ébullition avec l'eau ou avec l'alcool; mais à 200° ce dernier régénère la phthalimidine, ce qui a lieu plus facilement par l'action des acides.

Lorsqu'on traite le dérivé nitrosé par une solution de sulhydrate de sodium, il y a dégagement d'azote, dissolution partielle et séparation d'un corps huileux, qui se concrète et qu'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool ou par distillation avec la vapeur d'eau. Ce composé fond à 60° et cristallise en longues aiguilles incolores, un peu solubles dans l'eau bouillante: c'est la *thiophthalide* $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH^2 \end{smallmatrix} > S$ ou $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CS \\ CH^2 \end{smallmatrix} > O$. Elle se dissout plus difficilement dans la soude que la phthalide. L'addition d'un acide à la solution en précipite un acide fusible à 127° et cristallisable en aiguilles; à 140° , cet acide, qui est évidemment un acide thiométhylbenzoïque, se dédouble en eau et thiophthalide.

Nitrophthalimidine $C^6H^4.C^2H(AzO^2)O.AzH$. — On l'obtient en introduisant lentement 1 partie de phthalimidine dans un mélange de 5 parties SO^4H^2 et de 2 parties AzO^2H , chauffant à $30-40^\circ$, puis précipitant par l'eau. Après cristallisation dans l'alcool, il forme des lamelles fusibles à 210° . Il se produit en même temps un dérivé dinitré plus fusible. Ce dérivé mononitré est converti intégralement en acide phthalique par l'action du permanganate; le groupe AzO^2 n'est donc pas contenu dans le noyau aromatique. Le dérivé nitré se dissout dans la soude avec une couleur jaune. L'addition d'un acide à cette solution en précipite un corps très soluble dans l'eau bouillante, cristallisable en aiguilles, et ayant pour composition $C^8H^8O^4Az^2$, soit sans doute $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO^2H \\ CH(AzO^2)AzH^2 \end{smallmatrix} >$ ED. W.

Sur les phthalimidines substituées; C. GRAEBE et Aimé PICTET (*Lieb Ann. Ch.*, t. 247, p. 302-306). — Les auteurs ont fait connaître, dans une note préalable (t. 42, p. 335), la méthylphthalimide et une base qui en dérive par hydrogénation. Celle-ci est évidemment la *méthylphthalimidine* $C^8H^8OAzCH^3$. L'oxydation transforme celle-ci de nouveau en méthylphthalimide, ou, si elle est énergique, en acide phthalique. Son chlorhydrate, préparé en solution étherée ou chloroformique, cristallise en prismes

qui fondent à 120° avec perte de HCl. Son chloraurate, déjà signalé, offre dans sa composition la même particularité que celui de phthalimidine, c'est-à-dire qu'il renferme 2 molécules de base pour 1 molécule de chlorure d'or. Elle donne également un produit bromé d'addition $(C^9H^9AzO)^2Br^3$.

L'éthylphthalimide $C^8H^4O^2.AzC^2H^5$, préparée comme la base méthylée, a été décrite par M. Michael. L'éthylphthalimidine, qui en dérive, fond à 45°. Le chloraurate $(C^{10}H^{20}OAz)^2HClAuCl^3$ fond à 145°, ou à 100° sous l'eau.

Phénylphthalimidine $C^8H^8OAz.C^6H^5$. — Elle constitue le produit de condensation que M. Hessert a obtenu avec l'aniline et la phthalide et qu'il a nommé phthalidanile. On peut l'obtenir en traitant la phénylamidophthalide par le zinc et l'acide chlorhydrique; elle fond à 160°.

ED. W.

Éther éthylique du diphénol et du dinitrodiphénol; B. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 22, p. 335). — On obtient facilement le diphénol en chauffant à l'ébullition avec de l'eau le dérivé diazoïque de la benzidine.

L'éther éthylique du diphénol, préparé en chauffant pendant deux heures le diphénol en solution alcoolique avec l'iodure d'éthyle en présence de potasse, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable, d'où il se sépare en aiguilles fusibles à 174-176°.

Cet éther, mis en suspension dans l'acide acétique et additionné d'une solution d'acide nitrique dans l'acide acétique, fournit un dérivé dinitré cristallisant dans l'acide acétique cristallisable et fusible à 192-193°.

L'auteur n'a pas pu obtenir, par réduction, la dianisidine correspondante, mais sans l'isoler, il a soumis le liquide réduit à la diazotation, et il a constaté qu'il fournissait, avec les acides naphtholsulfonés et naphtylaminésulfonés, des matières colorantes possédant peu d'affinité pour le coton.

F. R.

Sur les dérivés de l'indène et leur mode de formation; W. ROSER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 129-138). — L'auteur montre comment l'indène, nom qu'il substitue à celui d'indonaphtène, se rattache à certains dérivés de la naphtoquinone β étudiés par M. Zincke (t. 48, p. 417), à l'acide dibromocinnamique, etc.; il a du reste déjà abordé ce point dans une note dont il a été rendu compte (t. 48, p. 574). Il nomme *hydrindène* l'hydrindo-

naphène de MM. Baeyer et Perkin (l. 43, p. 518), et indone le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CH \end{smallmatrix}$.

ED. W.

Sur la dibromindone et ses dérivés; W. ROSEB et E. HASELHOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 138-151). — La fixation du brome sur l'acide phénylpropionique, dissous dans le chloroforme, fournit des acides bromocinnamiques isomères : l'un α , en tables fusibles à 139°; l'autre β , fusible à 100° et se présentant en aiguilles jaunâtres. Par une nouvelle cristallisation de l'acide α dans le chloroforme, par addition de pétrole léger, il se transforme partiellement en acide β . Ce dernier se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et l'eau précipite de cette solution des flocons jaunes de dibromindone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CBr \end{smallmatrix}$, produite par déshydratation de l'acide β -dibromocinnamique $C^6H^5-CBr = CBr-COOH$. L'acide α n'est pas modifié dans ces circonstances. La dibromindone fond sous l'eau bouillante; elle cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, fusibles à 123°. Elle est volatile avec la vapeur d'eau et répand une odeur de quinone.

Dibromindonoxime $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C(AzOH) \\ \diagup \diagdown \\ CBr \end{smallmatrix}$. — On fait bouillir la solution alcoolique de la dibromindone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, puis on précipite par l'eau. La dibromindonoxime est insoluble dans l'eau et dans l'éther et cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, jaunes, qui fondent à 198° en se décomposant. Elle donne avec la soude une combinaison sodique qui cristallise en aiguilles jaunes.

La dibromindone en solution chloroformique peut fixer Br^2 . La *tétrabromhydrindone* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CBr_2 \end{smallmatrix}$ cristallise en prismes incolores fusibles à 124° en se décomposant. L'alcool bouillant lui enlève les deux atomes de brome et régénère la dibromindone. Le composé tétrabromé est transformé par le chlorhydrate d'hydroxylamine en *tétrabromhydrindonoxime* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C(AzOH) \\ \diagup \diagdown \\ CBr_2 \end{smallmatrix}$ fusible à 214°.

Tribromindonoxime $C^6H^4 Br \begin{smallmatrix} C(AzOH) \\ \diagup \diagdown \\ CBr \end{smallmatrix}$. — On l'obtient en arrosant de brome la dibromindonoxime. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 217° en se décomposant.

La soude en excès décompose la tétrabromhydrindone en pro-

duisant le sel de sodium de l'acide dibromovinyle-benzoïque $C^6H^4<\begin{smallmatrix} COOH \\ CBr=CBr^2 \end{smallmatrix}$ (il y a fixation de H^2O et élimination de HBr). Cet acide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable en tables rhomboïdales ; il fond à $196-198^\circ$.

Dibromodichlorhydrindone $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ CBrCl \end{smallmatrix}>CBrCl$. — Ce corps, que MM. Zincke et Frœlich ont obtenu par fixation de brome sur la dichlorindone, se produit aussi par l'action du chlore sec sur la solution acétique de dibromindone. Il cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 114 ou 131° suivant la manière dont on le chauffe. Il est réduit à l'état de dichlorindone, fusible à 90° , par l'action de l'alcool bouillant ou de l'acide sulfureux. On peut obtenir cette dichlorindone en faisant agir le chlore sec sur l'acide phénylpropiolique en solution chloroformique et traitant le produit d'addition par SO^4H^2 .

Dans la dichlorindone ou la dibromindone, un des atomes Cl ou Br se prête aisément à la substitution par AzH^2 ou AzR^2 , par OH , etc. C'est, comme l'a déjà montré M. Zincke, l'atome halogène α (par rapport à C^6H^4) qui se prête à ces réactions. Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de dibromindone avec de l'iodure de potassium, on obtient, par cristallisation de la liqueur filtrée, des prismes pointés, orangés, fusibles à 163° , de *bromo-iodindone* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ Cl \end{smallmatrix}>CBr$. La *chlorobromindone*, qu'on obtient de même par l'action de BrK sur la dichlorindone, cristallise en fines aiguilles jaunes et fond à 105° .

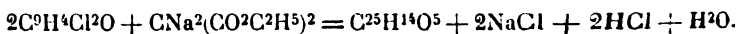
La *dibromindonanilide* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ C(AzH.C^6H_5) \end{smallmatrix}>CBr$ se produit par l'action, à une douce chaleur, de l'aniline sur la dibromindone. Elle cristallise en aiguilles orangées fusibles à 170° . On obtient de même, à l'aide de la pipéridine, par substitution de AzC^5H^{10} à $Br \alpha$, la *pipéridobromindone*, cristallisable en tables orangées, fusibles à 117° .

La *chloroxindone* $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ C(OH) \end{smallmatrix}>CCl$, que MM. Zincke et Frœlich ont obtenue à l'aide des dérivés amidés de la dichlorindone, se produit aussi lorsqu'on traite celle-ci par la soude ; lamelles fusibles à 114° . On obtient de même la *bromoxindone*, qui cristallise en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 119° .

Dibromo- et chlorobromodikéto-hydrindène $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>CBr^2$ (ou $CBrCl$), qui ont été décrits par MM. Zincke et Gerland (t. 49,

p. 806), se produisent par l'action du brome ou du chlore sur la bromoxindone.

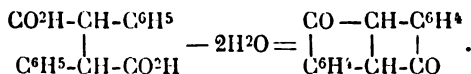
Lorsqu'on chauffe, molécule pour molécule, la dichlorindone avec le sodium-malonate d'éthyle en solutions alcooliques, il se sépare, après plusieurs changements de coloration, une masse cristalline d'un composé $C^{25}H^{14}O^5$, formé d'après l'équation :



Le composé ainsi formé est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acide acétique, qui l'abandonne en petites aiguilles orangées, fusibles à 194° .

ED. W.

Action de SO^4H^2 sur l'acide diphenylsuccinique.
Diphénosuccindone; W. ROSER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **247**, p. 152). — M. Reimer a décrit sous le nom de dibenzyleddicarbonide un composé $C^{16}H^{10}O^2$ qu'il a obtenu par l'action de SO^4H^2 sur l'acide dibenzyleddicarbonique ou diphenylsuccinique (*Bull.*, t. **27**, p. 159). L'auteur a repris l'étude de ce dérivé qu'il nomme *diphénosuccindone* et dont la formation



rappelle celle de la dibromindone par l'acide dibromocinnamique. Il a reconnu que l'acide β -diphénylsuccinique subit plus facilement cette déshydratation que l'acide α ; il transforme donc d'abord celui-ci en acide β par l'action de HCl concentré à 180° . L'acide β fond à 229° et non à 252° . On chauffe cet acide β à 130° avec 8 parties d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

La *diphénosuccindone* se dissout dans la soude avec une couleur rouge en laissant un faible résidu, dont la composition est la même et qui fond vers $280-290^\circ$; c'est sans doute un polymère; l'auteur le nomme *isodiphénosuccindone*. La diphénosuccindone est précipitée de sa solution alcaline par l'acide carbonique. Chauffée en solution alcoolique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, elle fournit la *dioxime* correspondante

$$\begin{array}{c} C^6H^4-CH-C(AzOH) \\ | \\ C(AzOH)-CH-C^6H^4 \end{array}, \text{ insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en petites aiguilles fusibles à } 254^\circ.$$

La phénylhydrazine transforme le diphénosuccindone en solution acétique dans la *dihydrazone* $C^{16}H^{10}(Az^2HC^6H^5)^2$, qui cristallise en

aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique et fusibles à 260-270° en se décomposant. Enfin, si l'on chauffe la diphénosuccindone avec de l'acide iodhydrique et du phosphore

rouge à 170-180°, on obtient le *diphénosuccindène*
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH-CH}^2 \\ | \quad | \\ \text{CH}^2\text{-CH-C}^6\text{H}^4 \end{array}$$

Ce carbure distille difficilement avec la vapeur d'eau ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallise en aiguilles qui fondent à 100°.

ED. W.

Sur l'acide méthylindènegcarbonique ; W. ROSER
(*Lieb. Ann. Ch.*, t. 217, p. 157-166). — L'acide γ -méthylindène-

β -carbonique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C}(\text{CH}^3)\text{-}\gamma \\ \searrow \text{CH}^2\text{-}\alpha \end{array} \text{C.COOH-}\beta$ a été signalé dans une

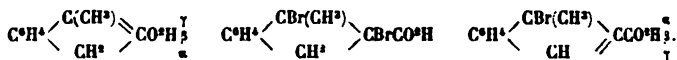
note préalable (t. 48, p. 574) sous le nom d'acide méthylindonaphtènegcarbonique. Cristallisé dans l'acide acétique, il renferme une molécule d'acide acétique de cristallisation et forme alors des prismes efflorescents.

Le *méthylindènegcarbonate de méthyle* cristallise en petites aiguilles brillantes, qui fondent à 78°. Chauffé avec de la chaux sodée, l'acide perd CO^2 et fournit le γ -méthylindène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C}(\text{CH}^3) \\ \searrow \text{CH}^2 \end{array} \text{CH}$, liquide très réfrigérant, bouillant à 205-206°.

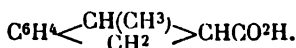
Exposé aux vapeurs de brome, l'acide méthylindènegcarbonique fixe Br^2 . Le *dibromure* formé $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Br}^2\text{O}^2$ cristallise dans l'éther en croûtes blanches et fond à 215° en se décomposant. Traité par HCl en solution dans l'alcool méthylique, il donne l'éther $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Br}^2(\text{CO}^2\text{CH}^3)$, cristallisable en longues aiguilles incolores qui fondent à 157°.

Lorsqu'on traite l'acide méthylindènegcarbonique par une molécule Br^2 en présence d'acide acétique, on obtient, avec dégagement de HBr , l'acide α -bromo- α -méthylindènegcarbonique, fusible à 245°, peu soluble dans l'alcool et dans la benzine ; il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores. Son éther méthylique est en petits cristaux aplatis, fusibles à 98-100° : il se forme soit par éthérisation de l'acide bromé, soit par bromuration du méthylindènegcarbonate de méthyle. Pour le premier procédé, il faut faire agir le gaz HBr sur la solution méthylique de l'acide, car si l'on emploie HCl on obtient l'éther méthylique de l'acide *chlorométhylindènegcarbonique* $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl.COO}^2\text{CH}^3$, cristallisable en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 84°. C'est là une réaction sans précédent.

Quant à la production de l'acide α -bromo- α -méthylindénecarbo-
nique par l'acide γ -méthylé, elle s'explique par la formation du
produit d'addition dibromé, puis élimination de HBr :



Acide γ -méthylhydrindène- β -carbonique

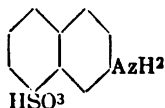


— Il résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide mé-
thylindénecarbo-
nique en solution alcaline bouillante. On le préci-
pité par HCl et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante, qui
l'abandonne en petites aiguilles. Il fond à 80° et distille sans dé-
composition à 300-310°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.
Son sel d'argent $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AgO}^2$ est une poudre cristalline. Le sel de
baryum $(\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{O}^2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans l'alcool en ai-
guilles.

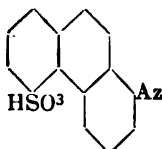
ED. W.

**Sur l'acide β -naphtylamine- α -sulfoné; C. IM-
MERHEISER** (*D. ch. G.*, t. 33, p. 412). — On a proposé
jusqu'ici, pour l'acide β -naphtylamine- α -sulfoné de la « Badische
Anilind- und Sodafabrik », des formules de constitution dans les-
quelles les groupes AzH^2 et HSO^3 se trouvent placés dans le même
noyau.

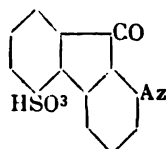
L'auteur prouve que ces suppositions sont erronées, ce qui
est conforme à l'opinion émise dernièrement par Armstrong;
les groupes en question sont répartis dans les deux noyaux, car il
a transformé l'acide β -naphtylamine-sulfoné en acide β -pyridine-
phénylène-acétone-sulfoné, dont la constitution est bien établie,
et qui dérive lui-même de l'acide β -naphtoquinoléinesulfoné.



Acide
 β -naphtylamine-
sulfoné.



Acide
 β naphtoquinoléine-
sulfoné.



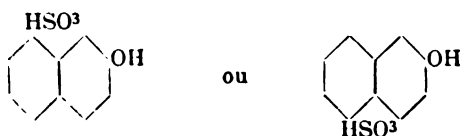
Acide
 β -pyridinephénylène-
acétone-sulfoné.

L'acide β -naphtylamine- γ -sulfoné de Dähl ayant, d'après les tra-
vaux de Clève et Forsling, la constitution $\text{SO}^3\text{H} \cdot \text{AzH}^2 (\alpha_1 = \beta_2)$, il
ne reste donc, pour l'acide étudié par l'auteur, que la constitution
proposée ci-dessus.

F. R.

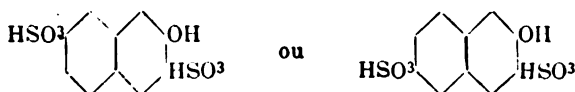
Constitution de l'acide β -naphthol- α -monosulfoné et de l'acide β -naphthol-(A)-disulfoné (sel R); **W. PFITZINGER** et **C. DUISBERG** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 396). — Claus et Vo'z avaient attribué à l'acide β -naphthol α -monosulfoné de Bayer la constitution d'un acide β -naphthol- β -sulfoné, en le transformant en dichloronaphtaline. Les auteurs ont cherché à vérifier cette hypothèse par une autre voie (transformation de l'acide naphtholsulfoné en acide naphtylaminesulfoné, puis en dérivé hydrazinique, remplacement du groupe hydrazinique par de l'hydrogène et fusion avec la soude de l'acide naphthalinemonosulfoné ainsi obtenu, qui donne de l' α -naphthol), et ils sont arrivés à la conclusion que le groupe HSO^3 se trouve en position α , et que l'acide en question est un acide β -naphthol- α -monosulfoné.

Il doit être représenté par l'une ou l'autre des deux formules :



car Witt a déjà prouvé que l'acide de Bayer n'est pas un dérivé ortho ($\beta_1 - \alpha_1$); il n'est pas non plus un dérivé méta ($\beta_1 - \alpha_2$), car il fournit une dioxynaphtaline qui ne présente aucun des caractères d'une combinaison méta.

Les auteurs ont opéré d'une manière analogue pour établir la constitution de l'acide β -naphthol-A-disulfoné (sel R), pour lequel ils proposent l'une des deux formules suivantes :



Ils ont obtenu en effet, au moyen de cet acide, une dioxynaphtaline fusible à 183-184° et un acide naphtholmonosulfoné, qui paraît être l'acide β -naphthol- β -monosulfoné.

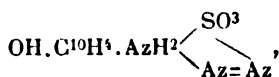
F. R.

Sur l'acide β -naphthol- α -sulfoné; R. NIETZKI et J. ZÜBELEN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 453). — Les auteurs prouvent que dans l'acide β -naphthol- α -sulfoné (acide crocéique) le groupe HSO^3 occupe la position α . Ils ont pris comme point de départ l'acide β -naphtylamine- α -sulfoné, qu'ils ont transformé en acide naphtholsulfoné par diazotation et ébullition avec l'alcool. Le sel de potassium de cet acide, fondu avec de la potasse caustique, leur a donné de l' α -naphthol.

L'acide crocéique se distingue de ses isomères connus en ce

qu'il se transforme facilement par l'action de l'acide nitrique en un dérivé nitré. Ce dérivé, connu et breveté sous le nom de jaune de crocéine, est un acide *dinitronaphtol-sulfoné* dont le sel de potassium $C^{10}H^4OK.SO^3K.(AzO^2)^2$ a été analysé. Il cristallise en beaux feuillets jaune d'or. Il fournit par réduction de l'acide diamido-naphtol-sulfoné, que les oxydants transforment en une combinaison imidée $C^{10}H^8SAz^2O^4$ cristallisée en aiguilles brunes, à reflets verts.

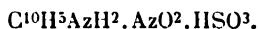
L'acide diamidonaphtolsulfoné donne un dérivé diazoïque



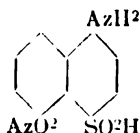
cristallisé en aiguilles vertes, difficilement solubles.

F. R.

Nitration de l'acide naphthionique; R. NIETZKI et J. ZÜBELEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 451). — Nietzki et Benc-kiser ont observé précédemment que les acides amidosulfonés peuvent être facilement acétylés, puis nitrés. L'acide naphthionique de Piria possédant, d'après les recherches de Witt, la constitution $AzH^2.HSO^3(\alpha_1 - \alpha_2)$, les auteurs espéraient pouvoir facilement préparer la β -nitronaphtaline en partant de cet acide. Ils ne sont pas arrivés au résultat désiré; ils ont bien obtenu, en chauffant le naphthionate de sodium avec l'anhydride acétique, une combinaison acétylée, mais ce composé donne, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, de l'acide *acétylamidonitrosulfoné*, dont le sel ammoniacal $C^{10}H^5AzO^2.SO^3.AzH^4.AzH.C^2H^3O$ cristallise en aiguilles jaunes. Cette combinaison est assez stable; on peut cependant la désacétyler en la faisant bouillir avec les alcalis étendus, et l'on obtient l'acide *nitronaphtylamine-sulfoné* correspondant

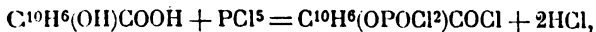


Cet acide cède son groupe HSO^3 avec une grande facilité, soit par l'action de l'acide sulfurique étendu, soit par l'action des alcalis, pour fournir une *nitronaphtylamine* cristallisée en feuillets rouges, fusibles à 119° et possédant tous les caractères de l' α - α -nitronaphtylamine de Beilstein et Kuhlberg. La constitution de ce dérivé étant sans aucun doute $\alpha_1 = \alpha_2$, il en résulte que l'acide nitronaphtionique obtenu doit être représenté par la formule :



F. R.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide β -oxynaphthoïque; H. RABE (*D. ch. G.*, t. 32, p. 392). — *Chlorure de l'acide β -oxynaphthophosphorique* $C^{10}H^6(OPOCl^2)COCl$. Il se forme d'après l'équation suivante :



et s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide β -oxynaphthoïque avec 1,5 de pentachlorure de phosphore. Aiguilles blanches fusibles à 38°. Il est facilement décomposé par l'eau ou l'air humide pour donner l'acide β -oxynaphthophosphorique $C^{10}H^6[OPO(OH)^2]COOH$, lequel cristallise dans l'acétone additionnée de benzine en aiguilles blanches, fusibles à 156°.

Cet acide est facilement soluble dans l'eau ; sa solution neutralisée par l'ammoniaque donne, avec les sels métalliques, des précipités. L'acide ainsi que ses sels sont facilement décomposés par l'eau en acide phosphorique, acide carbonique et β -naphthol.

Éther diéthylique de l'acide β -oxynaphthophosphorique



Cet éther se forme en traitant le chlorure ci-dessus par l'alcool absolu et distillant l'alcool ; il constitue des cristaux rhomboédriques, fusibles à 113°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par ébullition prolongée avec l'eau. Son sel d'argent cristallise en prismes tronqués.

Lorsqu'on chauffe pendant cinq heures en tube scellé à 160° une molécule de chlorure de l'acide β -oxynaphthophosphorique avec une molécule de pentachlorure de phosphore ; on obtient une huile constituée probablement par le pentachlorure de l'acide en question.

En chauffant plus longtemps à 180-190° avec 2 ou 3 molécules de pentachlorure de phosphore, il se forme une huile brune douée d'une fluorescence vert olive, qui est probablement un trichlorure $C^{10}H^6Cl^3$. Lorsqu'on expose à l'air humide les combinaisons ci-dessus, il se forme de l'acide β -chloro- α -naphthoïque

$C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Cl(\beta) \\ \diagdown \\ COOH(\alpha) \end{smallmatrix}$, fusible à 152-153°. Cet acide n'est identique avec aucun des acides chloronaphthoïques connus jusqu'ici ; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, se dissout à 100° dans 126 parties d'eau et à 20° dans environ 1,000 parties. Son sel de calcium cristallise avec 2 aq. qu'il perd à 180°.

Son *éther méthylé*, obtenu en chauffant sous pression au bain-marie le sel d'argent avec de l'iodure de méthyle, cristallise en prismes, fusibles à 50°.

L'acide β -oxy- α -naphtoïque et son dérivé chloré ont les constitutions suivantes :

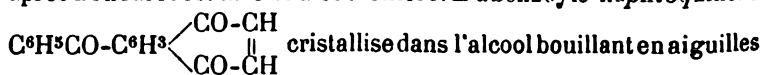


L'acide chloronaphtoïque a été en effet transformé par l'amalgame de sodium en acide α -naphtoïque. La position du groupe COOH est déterminée par le mode de formation de l'acide, par la réaction violette qu'il donne avec le perchlorure de fer et par la formation de la β -naphthocoumarine au moyen de l'aldéhyde de cet acide, réaction signalée par Kauffmann.

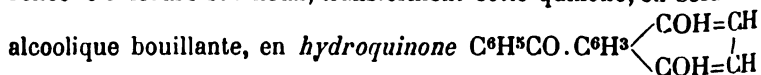
F. R.

Sur les naphtylphénylcarbonyles isomériques ;
O. KEGEL (*Lieb. Ann. ch.*, t. 247, p. 178-189). — L'auteur a étudié un certain nombre de dérivés des deux naphtylphénylcarbonyles décrits par Grucarevic et Merz (*Bull.*, t. 21, p. 225). L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur ces acétones en solution alcoolique fournit les naphtylphénylacétoximes α et β $C^{17}H^{13}AzO$, cristallisables en aiguilles incolores ; la combinaison α fond à 140-142° et la combinaison β à 174-176°.

Pour obtenir les benzoyle- α -naphtoquinones on ajoute une solution acétique de 3 grammes d'acide chromique à 1 gramme d'acétone dissoute dans 10 grammes d'acide acétique bouillant ; la réaction terminée, on étend de 20 volumes d'eau. Le produit déposé après 24 heures est lavé à l'alcool étheré. L' α -benzoyle-naphtoquinone

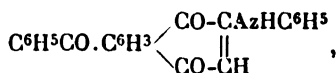


soyeuses, jaunes, fusibles à 150°. Les agents réducteurs, de préférence le chlorure stanneux, transforment cette quinone, en solution



qui se précipite par l'addition d'eau en lamelles argentées fusibles à 190-191° en se décomposant. Le chlorure d'acétyle transforme cette hydroquinone en un dérivé acétylé cristallisable dans la benzine en petites tables, fusibles à 154°.

Avec l'aniline, la quinone α donne l'anilide



qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles rouges, fusibles à 199-200°. La *toluide* para correspondante fond à 196-197°.

L'anilide et la paratoluide se dissolvent dans les alcalis étendus, additionnés d'alcool, avec une couleur violet foncé, qui passe au rouge clair par l'ébullition; l'addition d'un acide en précipite alors

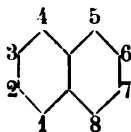
l'*oxyquinone* $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_3$ $\begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CO}-\text{CH} \end{cases}$, aiguilles jaunes, fusibles à 220-222°.

β -*Benzoyle-naphtoquinone*.—Aiguilles dures, fusibles à 130-132°, solubles à l'ébullition dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique. L'*hydroquinone* correspondante fond à 200°. L'*anilide* est en lamelles brillantes rouges, qui fondent à 209-210°.

L'oxydation de la quinone α par l'acide azotique étendu fournit un hydrate de l'*acide benzoylphtalique* $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool en aiguilles concentriques, fusibles à 127-128°. Avec la β -quinone, on obtient un acide fusible à 164-165° et donnant un sublimé qui fond à 150-151° et qui en est l'anhydride. C'est sans doute un acide benzoylphtalique (1.3.4) isomérique avec celui (1.2.3) décrit par M. Rospendowski.

ED. W.

Sur la constitution des dérivés naphthaliques isomériques; H. ERDMANN (*Lieb. Ann.*, t. 247, p. 306 à 366).—DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS $\alpha\alpha$.—Les formules assignées aux dérivés isomériques de la naphthaline sont souvent erronées. L'auteur a entrepris de nouvelles recherches sur la constitution des dérivés bisubstitués. Partant des acides amidonaphtylsulfoniques, il a éliminé, tantôt le groupe sulfonique, tantôt le groupe AzH^2 . Par leur transformation en dichloronaphtaline (*Bull.*, t. 49, p. 805) et par oxydation ultérieure, on arrive à l'acide phtalique ou à des acides phtaliques chlorés, ce qui fait connaître si les deux substitutions portent sur un seul ou sur les deux noyaux benziques



Les transpositions moléculaires dans les dérivés naphthaliques sont moins fréquentes que dans les dérivés benziniques. Ainsi les 5 acides naphtholsulfoniques connus (1) conduisent à 5 dioxynaph-

(1) Il peut exister trois dérivés $\alpha\alpha$, soit 1.4; 1.5; 1.8. — Trois dérivés $\beta\beta$ (2.3; 2.6 et 2.7). — Quatre dérivés $\alpha\beta$ et autant de dérivés $\beta\alpha$.

talines différentes par la fusion avec la potasse, tandis que les 3 acides phénolsulfoniques conduisent tous à la résorcine.

Acides α -nitronaphtaline-sulfoniques. — On ne connaît nettement que l'acide 1.5, qui est celui de Laurent. Pour préparer cet acide, l'auteur introduit 100 grammes de α -nitronaphtaline dans 260 grammes d'acide sulfurique fumant (à 20 0/0 SO_3) refroidi à 0° et additionné d'une quantité de chlorure de sodium apte à convertir SO_3 en SO_3HCl ; après douze heures de repos, on chauffe au bain-marie. L'addition d'un peu d'eau sépare, après refroidissement, l'acide sulfoné peu soluble dans l'acide sulfurique aqueux. La nitration de l'acide naphthylsulfonique fournit le même acide (Clève); mais on obtient comme produit secondaire l'acide nitro-sulfoné 1.8 (Schultz. *Bull.*, t. 40, p. 555). Quant à l'acide 1.4, il est tout à fait inconnu.

Acides α -amidonaphtylsulfoniques. — L'acide 1.4 naphthionique a été obtenu par Piria (action du sulfite d'ammonium sur la nitronaphtaline α). Il se forme aussi par l'action de SO^4H^2 sur la naphthylamine α (Schultz) ou en chauffant à 200° le sulfate de naphthylamine. L'identité de ces acides a été établie par M. Witt (t. 47, p. 69 et 538). L'action de $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ sur la naphthylamine donne en outre l'acide 1.5 dont le sel de sodium est peu soluble dans l'alcool. C'est le produit principal (acide naphthalidinesulfonique), si l'on opère à froid la sulfonation du chlorhydrate de naphthaline (Witt, t. 48, p. 282) ou de l' α -acétonaphtalide.

L'acide amidonaphtylsulfonique 1.8 constitue à l'état de sel de sodium très peu soluble un produit industriel (Schöllkopf, *pat. allem.*, du 23 décembre 1865; produit S); il accompagne le sel de sodium plus soluble de l'acide précédent. L'acide 1.8 mis en liberté par HCl est en fines aiguilles incolores exigeant pour se dissoudre 4800 parties d'eau à 21° et 238 parties d'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'acide acétique. Sa solution aqueuse est colorée en violet par Fe^2Cl^6 ainsi que par AuCl^3 (la présence de HCl entrave ces réactions). Le sel de sodium est précipité par la plupart des solutions métalliques; rien avec les sels de magnésium, le chlorure de calcium, le chlorure de cobalt et chlorure ferroso-ammonique.

Le sel de sodium cristallise en tables ou en lamelles anhydres ainsi que le sel de potassium. Un litre d'eau dissout 11^{sr} , 3 du premier à 24° et 26^{sr} , 7 à 100° ; 35^{sr} , 6 du second à 19° et 149 grammes à 100° . Le sel d'argent se précipite en cristaux plumeux.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur les acides α -amidonaphtylsulfoniques. Le naphthionate de sodium, dissous dans l'eau chaude

et additionné d'aldéhyde benzoïque étendue d'alcool, fournit des lamelles d'un jaune d'or de *benzalnaphthionate de sodium* $C^6H^5CH=Az.C^{10}H^6SO^3Na$ solubles dans l'alcool bouillant avec une couleur jaune, dédoublable en ses constituants par l'action de l'eau bouillante. La combinaison correspondante de l'acide amido-sulfonique 1.5 est très soluble dans l'eau et doit être préparée avec une solution alcoolique du sel de sodium; elle se sépare en agrégations sphéroïdales blanches; sa solution aqueuse concentrée chaude l'abandonne en lamelles nacrées contenant $2H^2O$. L'acide 1.8 ne fournit pas de semblable combinaison.

Tous ces acides $\alpha\alpha$ fournissent l' α -naphtylamine lorsqu'on les chauffe à 180° avec de l'acide sulfurique étendu de 28.0/0 d'eau.

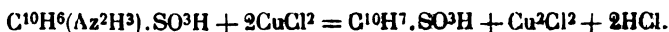
Acides diazonaphtylsulfoniques. — L'acide 1.4 a été décrit par M. Clève; c'est une poudre micro-cristalline jaune. L'acide 1.5 offre une teinte grise. Quant à l'acide 1.8 il cristallise en prismes brillants jaunes avec reflets verdâtres. Il ne fait pas explosion par la chaleur, mais se décompose lentement avec perte d'azote, en donnant un produit $C^{10}H^8 \begin{smallmatrix} \text{SO}^2 \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ la *naphtosulfone*. Cette décompo-

sition se fait même spontanément à froid.

L'acide diazoïque 1.8 en suspension dans une liqueur acide donne avec le naphtolate- α de sodium et l'ammoniaque des lamelles rouges $OHC^{10}H^6.Az^2.C^{10}H^6SO^3AzH^4$, solubles dans l'eau et précipitables par le sel marin. L'acide libre de cette matière colorante se précipite en flocons bleu-violet.

ACIDES α - α -NAPHTYLHYDRAZINE-SULFONIQUES $C^{10}H^6.Az^2H^3.SO^3H$. — Ils ont été obtenus par l'action du chlorure stanneux sur les acides diazoïques. L'*acide hydrazine-naphthionique* (1.4) est en petites aiguilles incolores; son sel de sodium $C^{10}H^6(Az^2H^3)SO^3Na + 4H^2O$ cristallise dans l'eau chaude en lamelles peu solubles à froid, se déshydratant à 80° et se décomposant à 100° . L'*acide hydrazinique* 1.5 est en aiguilles microscopiques, un peu plus solubles à chaud que l'acide 1.4; son sel de sodium forme des aiguilles brillantes renfermant $3,5H^2O$ qu'elles perdent à 100° . L'acide 1.8 se dépose en lamelles microscopiques et fournit un sel de sodium *très peu soluble*, en petites tables jaunes, et un sel de potassium assez soluble, en courtes aiguilles anhydres; le sel d'ammonium est très soluble.

Ces acides hydraziniques sont convertis en *acides α -naphtylsulfoniques* par l'action du chlorure cuivrique en solution acide :



ACIDES α - α -NAPHTOLSULFONIQUES. — Les acides 1.4 et 1.5 ont été préparés en décomposant les acides diazoïques correspondants par l'eau bouillante additionnée de 1/4 de son poids d'acide sulfurique. Le premier cristallise en tables transparentes, solubles dans l'eau, fusibles à 170° en se décomposant. L'acide 1.5, décrit par M. Clève, est une masse cristalline déliquescente, liquide à 110-120°.

L'acide *naphtolsulfonique* 1.8 ne peut pas s'obtenir directement par la méthode ci-dessus, car celle-ci fournit un corps neutre presque insoluble, espèce de lactone sulfonique $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{SO}^3 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ que l'auteur nomme *naphtosulfone* et qui a été découverte par M. G. Schultz (t. 49, p. 556). Les alcalis sont sans action sur ce corps à froid; mais à l'ébullition, ils le dissolvent avec une couleur jaune en le transformant en acide naphtolsulfonique 1.8; l'ammoniaque alcoolique sous pression à 130° agit de même, mais non à l'ébullition.

Le sel d'ammonium $C^{10}H^6(OH).SO^3AzH^4$ est très soluble et cristallise dans le vide en lamelles brillantes. Sa solution donne avec l'acide diazonaphthionique une matière jaune, que les alcalis font passer au violet. Avec le chlorure ferrique, il se produit une coloration verte passagère. L'acétate de plomb y donne un précipité amorphe ou microcristallin, qui est un sel basique $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{SO}^3 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} > Pb + 3H^2O$.

Il a servi à préparer l'acide libre, qui cristallise dans le vide en une masse radiée, déliquescente, contenant $C^8H^{10}(OH)SO^3H + H^2O$. Il fond à 106-107° et perd son eau avec une sorte d'explosion à 180°. A une température plus élevée, il se décompose avec dégagement de SO^3 et en donnant un sublimé qui paraît être la naphtosulfone. Le sel de potassium $C^{10}H^7SO^3K$ est très soluble, mais précipitable par le chlorure de potassium en lamelles brillantes. Le sel basique de sodium $C^{10}H^6(ONa)SO^3Na + 1,5H^2O$ a été obtenu en traitant le sel d'ammonium par un excès de soude, dans lequel le nouveau sel est peu soluble et se sépare en petites aiguilles; sa réaction est très alcaline.

α - α -DICHLORONAPHTALINES. — Les trois modifications ont été bien caractérisées par M. Atterberg (t. 36, p. 562, et t. 37, p. 405); elles fondent à 68°, 107° et 84°. Les modifications 1.4 et 1.5 ont été préparées par l'action de PCl^3 sur les acides diazosulfoniques (t. 49, p. 805). Ici encore le dérivé 1.8 se comporte différemment, et l'on n'obtient pas ainsi la dichloronaphtaline fusible à 84°, mais une *chloronaphtosulfone* cristallisable dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunes qui fondent à 174-175°.

α - α -DIOXYNAPHTALINES. — La naphthohydroquinone α , fusible à 176°, est évidemment la modification 1.4, ainsi que l'établissent son analogie avec la benzoquinone et la facilité avec laquelle on obtient la quinone correspondante par l'oxydation de l'acide naphthionique. Si elle ne se forme pas par la fusion de cet acide avec la potasse, cela paraît tenir à ce que la température nécessaire (200-230°) décompose la quinone. La dioxynaphtaline 1.5 se produit par la fusion de l'acide naphthalidine-sulfonique (1.5) avec la potasse (Clève, Bernthsen et Semper, t. 48, p. 312). La dioxynaphtaline 1.8 s'obtient aisément par la fusion de la naphtosulfone (7 parties) avec la potasse (30 parties, additionnée de 10 parties d'eau); on décompose le produit, après l'avoir porté à 200-230°, par l'acide chlorhydrique étendu, et l'on fait bouillir; par le refroidissement, la dioxynaphtaline 1.8 se dépose en longues aiguilles incolores, fusibles à 140°. Elle n'est pas très soluble dans l'eau, même à l'ébullition, mais se dissout aisément dans la benzine et dans l'éther. Cristallisée dans le toluène additionné de ligroïne, elle est en grandes lames qui fondent à 137-138°. Sa solution alcaline donne une coloration violette intense avec l'acide diazonaphthionique. Avec Fe^2Cl^6 , coloration verte et précipité incolore.

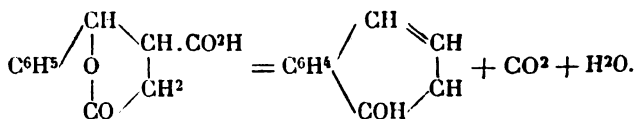
Le dérivé diacétylé $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, cristallise dans l'alcool, par addition d'eau, en lamelles argentées fusibles à 147-148°.

α - α -DINITRO- ET DIAMIDONAPHTALINES. — On ne connaît pas la dinitronaphtaline 1.4, mais bien l'amidonitronaphtaline (Liebermann et Dittler; Lellmann et Remy, t. 47, p. 280). La nitration de la nitronaphtaline α donne les modifications 1.5, fusible à 218° et 1.8, fusible à 170°.

La *diamidonaphtaline* 1.5, produite en réduisant le dérivé dinitré en solution alcoolique par le zinc et HCl concentré (Aguiar, t. 33, p. 400), ainsi que par l'action de l'ammoniaque sous pression sur la dioxynaphtaline 1.5 (Lange), cristallise en fines aiguilles et fond à 188-190°; elle donne la dichloronaphtaline 1.5 par la méthode de Sandmeyer (t. 55, p. 474). La *diamidonaphtaline* 1.8 s'obtient par les mêmes procédés que la précédente; elle fond à 67° (Aguiar) et conduit à la dichloronaphtaline 1.8. Le composé $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^3$, décrit par Aguiar, est sans doute la naphtylène-diazo-imide $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az}=\text{Az} \end{smallmatrix}$. Le dérivé tétrazoïque $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{AzCl} \\ \text{Az}=\text{AzCl} \end{smallmatrix}$ est difficile à obtenir et est très instable.

ED. W.

Naphtalines bisubstituées dérivées des acides chlorophénylparaconiques; H. ERDMANN et RICH. KIRCHHOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 366 à 380. — L'acide phénylparaconique (t. **40**, p. 129) fournit par la distillation de l' α -naphtol; il en est de même de l'acide phénylisocrotonique (Fittig et Erdmann, t. **30**, p. 480) :



En traitant l'acide succinique par les trois aldéhydes chlorobenzéïques, les auteurs ont obtenu trois acides chlorophénylparaconiques donnant trois α -chloronaphtols isomériques par la distillation. L'acide métachlorophénylparaconique pourrait fournir des chloronaphtols, soit 3 et 8, soit 1 et 8 (Cl occupant les positions 1 ou 3; voir la note précédente); c'est la modification 3.8, car elle correspond à la dichloronaphtaline fusible à 48° et dérivant de l'acide β -naphtaline-sulfonique.

Les aldéhydes chlorobenzéïques ont été préparées en partant des toluidines, convertissant celles-ci en toluènes chlorés par la méthode de Sandmeyer, puis en chlorures de benzyliène chlorés $\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$; enfin chauffant ceux-ci avec de l'acide oxalique desséché d'après le procédé de M. Anschütz (t. **44**, p. 488). Les aldéhydes ortho et parachlorées distillent à 213-214°; le dérivé méta, obtenu industriellement par l'aldéhyde métamidobenzéïque, bout à 210-211°. Pour obtenir les acides chlorophénylparaconiques, ces aldéhydes chlorées ont été chauffées avec de l'anhydride succinique et de l'acétate de potassium fondu; après avoir porté le mélange à 140° on l'a maintenu pendant six heures à 120°. Le produit a alors été privé de l'excès d'aldéhyde et de l'acide acétique par un courant de vapeur d'eau, dissous dans l'eau et traité par HCl qui précipite l'acide chlorophénylparaconique.

L'acide *o.*-chlorophénylparaconique $\text{C}^{11}\text{H}^6\text{ClO}_4$ cristallise dans l'eau bouillante en faisceaux de petites aiguilles fusibles à 146-147° et renfermant 1,5H²O. 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 1,4 partie qui se dépose entièrement par le refroidissement. Son sel d'argent est soluble dans l'eau bouillante; le sel de baryum cristallise en prismes.

L'acide *para*chloré exige 100 parties d'eau bouillante et 500 parties d'eau froide pour se dissoudre; il cristallise en flocons déliés

qui remplissent tout le liquide. Les cristaux renferment $0,5\text{H}_2\text{O}$ et fondent à $119-120^\circ$.

L'acide métachloré cristallise en prismes anhydres, fusibles à $160-161^\circ$; même solubilité que le précédent.

La distillation sèche de ces divers acides fournit une huile très colorée qui, outre le chloronaphtol, renferme une portion insoluble dans les alcalis (sans doute du chlorophénylpyropylène et peut-être un peu de chlorophénylbutyrolactone). Après avoir repris par un alcali, on filtre la solution sur un filtre mouillé et on précipite le naphtol par l'acide chlorhydrique.

L'acide o.-chloré fournit le *chloronaphtol* 4.8 (ou 1.5) qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches; son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone. Il fond à $131^\circ,5$. Sa solution alcaline donne une coloration rouge foncé avec l'acide diazonaphthionique. Le chlorure de chaux donne un précipité violet. Le dérivé acétylé $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ cristallise dans l'alcool en lames fusibles à 53° . Le *picrate* se dépose des solutions chloroformiques en aiguilles orangées feutrées, fusibles à 160° .

Le *chloronaphtol* α - β (2.8), fourni par l'acide parachloré, cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles blanches; dans le chloroforme en petites aiguilles. Il fond à 123° . L'acétate est une huile incristallisable. Le *picrate* fond à 139° . Ce chloronaphtol a été converti en *chloronaphtylamine* 2.8 en le chauffant à 260° avec du chlorure de calcium saturé de AzH_3 . Elle n'a pas été obtenue cristallisée; son chlorhydrate, qui fond à $225-230^\circ$, cristallise en lamelles. Elle est convertie en dichloronaphtaline 2.8 par la réaction de Sandmeyer.

Le *chloronaphtol* 3.8, fourni par l'acide métachloré, cristallise dans le sulfure de carbone en prismes incolores, fusibles à 94° . Son acétate fond à 47° et cristallise en tables. Le *picrate* est en aiguilles orangées, fusibles à 165° .

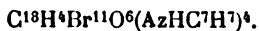
Ces chloronaphtols chauffés avec PCl_5 fournissent la *dichloronaphtaline* 1.5, fusible à 107° ; la *dichloronaphtaline* 2.8, fusible à 61° , et la *dichloronaphtaline* 3.8, fusible à 48° . ED. W.

Sur le xanthogallol; C.-A. THEURER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 245, p. 327 à 356). — Le xanthogallol que Stenhouse a obtenu par l'action du brome sur le tribromopyrogallol renferme, d'après cet auteur, $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{Br}^{14}\text{O}_6$ (*Bull.*, t. 24, p. 309). Il avait de même obtenu l'érythropyrocatechine $\text{C}_{18}\text{H}_2\text{Br}^{10}\text{O}$ en partant de la pyrocatechine. M. Zincke ayant montré que ce dérivé est identique avec la tétrabromo-o.-quinone (t. 48, p. 547), on pouvait pré-

sumer pour le xanthogallol aussi une formule plus simple, par exemple $C^8O^2_{(1,2)}(BrH)_{(3)}Br^2_{(4)}BrBr_{(5,6)}$. L'auteur a en conséquence cherché à obtenir les produits d'oxydation du tribromopyrogallol; c'est seulement par l'action de l'acide azotique sur ce corps sec ou par l'action de MnO^2 et de l'acide sulfurique sur sa solution alcoolique qu'il a pu obtenir des combinaisons cristallisables; mais celles-ci appartiennent à la série grasse. En employant le brome en présence de l'eau, comme agent oxydant, il a obtenu, en opérant à froid, un produit se rapprochant du xanthogallol et pouvant lui donner naissance. Ce corps, que l'auteur nomme *bromoleucogallol* se dépose en beaux cristaux par l'évaporation. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans la benzine. Il fond à $79-80^\circ$, mais en se décomposant avec perte de brome et de HBr ; il est converti en xanthogallol par l'action de l'acide azotique ou du brome à chaud. Sa composition est représentée par $C^6H^4Br^4O^5$; le triple de cette formule $C^{18}H^{12}Br^{12}O^{15}$ se rapproche de la formule du leucogallol $C^{18}H^{10}Cl^{12}O^{14}$ (*Bull.*, t. 28, p. 208). Les recherches sur le xanthogallol lui-même tendent à confirmer la formule donnée par Stenhouse; elles ont conduit à une série de composés dont quelques-uns paraissent dériver d'un hydrure de benzine.

Le xanthogallol cristallise sans altération, en lamelles jaunes, dans l'acide azotique concentré. Il se dissout à chaud dans SO^4H^2 avec dégagement de brome et de HBr ; l'eau précipite alors un corps blanc de la solution. Les alcalis fournissent une huile à odeur très irritante. Le xanthogallol se sublime en partie à 130° ; il se décompose à 160° .

Anilide du xanthogallol $C^{18}H^4Br^{11}O^6(AzHC^6H^5)^4$. — L'aniline et le xanthogallol réagissent à poids égaux, en solution acétique avec élévation de température, et il faut refroidir le mélange d'où se déposent à la longue des lamelles, qui cristallisent dans l'alcool en grands prismes d'un jaune verdâtre, fusibles à $204-205^\circ$. On obtient de même la *paratoluide* correspondante



Éthers du xanthogallol. — Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers le xanthogallol dissous dans l'alcool méthylique ou éthylique, on obtient après vingt-quatre heures des combinaisons éthérées insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, et qui renferment 3 atomes de chlore substitués à Br^3 . Le composé *méthylé* $C^{18}H^4Br^{11}Cl^3O^3(OCH^3)^6$ est en grands cristaux incolores, fusibles à 86° . Le dérivé *éthylique*

$C^{18}H^4Br^{11}Cl^3O^3(OC^2H^5)^6$ cristallise en prismes brillants et fond à 75° . Saponifiés par la soude, ces éthers fournissent un produit fusible à 92° .

En employant l'acide bromhydrique au lieu de HCl on obtient l'éther $C^{18}H^4Br^{14}O^3(OCH^3)^6$, cristallisable en prismes incolores, fusibles à 113° . En saponifiant cet éther, ainsi que les éthers chlorés précédents par la soude étendue, on obtient un *acide dioxyméthylé* $C^6H^2Br^4O^2(OCH^3)^2$ que l'acide chlorhydrique précipite de la solution aqueuse et qui cristallise dans l'alcool aqueux en lames incolores, fusibles à 105° , et brunissant à 110° . En éthérifiant par HCl la solution dans l'alcool méthylique, on obtient l'éther $C^6HBr^4Cl(OCH^3)^4$, cristallisable en prismes durs et brillants qui fondent à 77° .

L'aniline, ajoutée à la solution acétique de l'acide dioxyméthylé, en sépare peu à peu des cristaux incolores du composé $C^6H^2Br^4O^4(CH^3)^2 \cdot AzH^2C^6H^5$. L'action de $S^2O^7H^2$ conduit au composé $C^6H^2Br^4O^2$, corps très instable, fusible à 65° et cristallisant dans l'alcool faible en aiguilles feutrées.

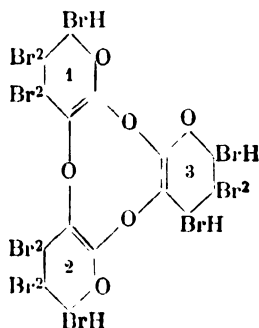
Les eaux-mères de la préparation des éthers du xanthogallol contiennent un produit oléagineux se concrétant en une masse cristalline d'où la benzine extrait un produit fusible à 106° , qui représente le composé $C^{18}H^4Br^{11}Cl^3O^6$, qu'on obtient aussi en traitant les éthers dilués correspondants par un peu d'acide sulfurique concentré, versant le mélange après quelques heures dans l'eau, puis faisant cristalliser dans la benzine. Le produit forme alors de grands cristaux jaunes, fusibles à 104° .

Acide xanthogallique $C^{18}H^7Br^{11}O^9$. — Cet acide (*Bull.*, t. 49, p. 212) résulte de l'action de la soude concentrée et froide sur le xanthogallol ; on décompose le sel de sodium par l'acide sulfurique étendu et on le lave à l'eau. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. La benzine l'abandonne soit en aiguilles feutrées, fusibles à 72° , soit en prismes qui ne fondent qu'à 131° ; les premières renferment $7H^2O$. Cet acide est très instable ; l'alcool étendu le décompose ainsi que les agents oxydants. Additionnée d'aniline, sa solution alcoolique donne de l'*oxanilide* insoluble et une combinaison $C^{18}H^7Br^{11}O^9(AzH^3 \cdot C^6H^5)^2$ qui se sépare par l'addition d'acide acétique faible et qui cristallise dans l'acide acétique pur en petites aiguilles blanches. La toluidine donne de même, outre de l'oxatoluide, le composé $C^{18}H^7Br^{11}O^9(AzH^2C^7H^7)^2$ en lamelles incolores.

La soude agit différemment sur le xanthogallol délayé dans

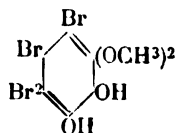
l'eau; il y a décoloration et séparation d'un corps pulvérulent imprégné d'un composé huileux. Une partie de ces substances restent dissoutes et peuvent être enlevées par l'éther. Le composé solide cristallise dans l'alcool en longs prismes, fusibles à 139° et offrant la composition d'un dibromure de tétrabromobenzine $C^6H^2Br^6$. Ce corps est très stable; il résiste à l'action des alcalis et de l'acide azotique concentré; les agents réducteurs l'attaquent énergiquement en donnant des produits huileux non étudiés. Le liquide alcalin d'où s'est séparé ce composé renferme un acide qui, isolé par HCl et l'éther, est d'abord huileux, mais cristallise peu à peu. Il est très soluble dans tous les véhicules. Son sel de baryum $C^5H^2Br^3BaO + 3H^2O$ cristallise en grandes lames. L'acide libre cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 124° et très altérables.

Des considérations théoriques qui terminent le mémoire nous nous bornerons à indiquer les formules de structure par lesquelles l'auteur représente la constitution du xanthogallol et de ses principaux dérivés.

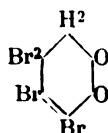


Dans l'acide xanthogallique, les 3 atomes d'oxygène non communs aux trois noyaux sont remplacés par $(OH)^2$; 2 atomes d'hydrogène du noyau 3 sont éliminés avec 1 atome de brome de chaque noyau 1 et 2.

L'éther dioxyméthylé $C^6H^3Br^4O^2(OCH^3)^2$ et le composé $C^6H^2Br^4O^2$ sont représentés par les formules



et

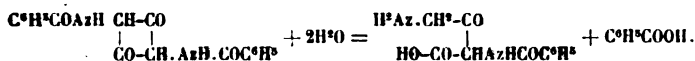


ED. W.

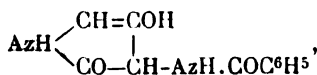
Sur le dibenzamidodioxytétrol; L. RÜGHEIMER
(D. ch. G., t. 32, p. 114). — Le dibenzamidodioxytétrol s'obtient

par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther de l'acide hippurique; l'auteur a cherché à en établir la constitution. Il a constaté que ce composé ne pouvait être transformé en oxime et qu'il renferme des groupes hydroxyles. Il fournit, par ébullition avec de l'eau et du carbonate de plomb, un sel de plomb $C^{18}H^{12}Az^2O^4Pb$ difficilement soluble, et avec le carbonate de chaux un sel acide de calcium $(C^{18}H^{13}Az^2O^4)^2Ca$ aussi difficilement soluble dans l'eau. Le sel neutre de calcium s'obtient en ajoutant du chlorure de calcium à une solution très concentrée de dibenzamidodioxytétrol dans l'ammoniaque.

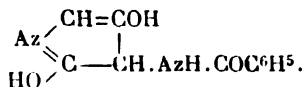
Lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans une solution de dibenzamidodioxytétrol dans l'alcool méthylique, il se sépare des feuilletés dont la composition est $C^{11}H^{10}Az^2O^3$. Les auteurs supposent que, sous l'influence de ces réactifs, il se forme dans une première phase un dérivé de l'acide acétylacétique, avec élimination d'un groupe benzoyle, d'après l'équation :



Le composé formé dans cette première phase passe ensuite à l'état d'éther de l'acide amidobenzamido-acétylacétique, lequel se transforme par élimination d'alcool méthylique en *lactame*



ou en *lactime*



Cette combinaison serait constituée, d'une manière analogue au pyrrol, par un noyau renfermant quatre atomes de carbone et un atome d'azote.

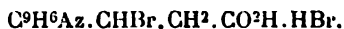
F. R.

Sur une β -lactone de la série quinoléique; Alf. EINHORN et P. LENNKER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **346**, p. 160 à 179). — Les acides propioniques β -halogénés de la série aromatique sont décomposés par la soude froide avec séparation de HCl et de CO^2 et formation d'un carbure non saturé (Perkin, Fittig). L'introduction d'un groupe AzO^2 dans le noyau aromatique provoque la formation d'un produit intermédiaire, une β -lactone nitrée (Einhorn, t. **42**, p. 383; Basler, t. **42**, p. 283; Prausnitz, t. **43**, p. 480). L'acide quinoléyle- β -bromopropionique, résultant

de la fixation de HBr sur l'acide quinoléylacrylique, fournit de même, ainsi que le montrent les auteurs, une β -lactone. Ils sont partis de la *py-1- ω -trichloro- α -oxypropylquinoléine*, le produit de condensation du chloral et de la quinaldine (t. 40, p. 469) qu'ils ont converti en acide quinoléinacrylique en le chauffant au bain-marie dans un ballon spacieux avec cinq fois son poids de lessive alcoolique de potasse à 20 0/0; après quelques minutes, il s'établit une vive réaction, et il faut retirer le ballon du bain-marie. Après cinq minutes, la réaction est terminée; on distille l'alcool et on décompose le quinoléinacrylate de potassium, restant en solution très concentrée, par l'acide chlorhydrique; puis on fait cristalliser l'acide libre dans l'alcool absolu.

La trichloroxypropylquinoléine fournit, par élimination d'eau, la *py-1- ω -trichloropropénylquinoléine* $C^9H^6Az.CH:CH.CCl_3$: cette élimination s'effectue le mieux par l'action de PCl_5 sur la solution chloroformique. Le produit de la réaction, privé du chloroforme par distillation et de l'excès de PCl_5 par l'eau, est purifié par cristallisation dans l'éther acétique, qui l'abandonne en lamelles blanches fusibles à 145°. On a, sans succès, cherché à le convertir en acide quinoléinacrylique par l'action des alcalis caustiques ou carbonatés.

Bromhydrate py-1-quinoléyle- β -bromopropionique



L'acide quinoléinacrylique fixe non 1, mais 2 molécules de HBr, et fournit le bromhydrate de cet acide bromé. Cette fixation s'effectue le mieux en employant une solution saturée à 0° de HBr dans l'acide acétique cristallisable et chauffant à 100° en tubes scellés, pendant vingt minutes. La solution, séparée après refroidissement de l'acide quinoléylacrylique non modifié, laisse déposer après vingt-quatre heures le produit d'addition en cristaux durs. Les carbonates alcalins transforment ce produit d'addition, à froid, en acide quinoléyle- β -lactique accompagné de sa lactone; à chaud, en *py-1-quinoléinéthylène*. Pour obtenir la lactone *py-1-quinoléyle- β -oxypropionique* $C^9H^6Az.CH-CH^2$, il faut éviter l'emploi



d'un excès de carbonate de sodium. La solution se trouble peu à peu, plus rapidement vers 45°, par suite de la séparation de la lactone. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool absolu qu'on additionne d'eau après dissolution. Elle fond à 88° et se décompose à 100°. Elle est douée de propriétés basiques. Le chlor-

hydrate $C^{12}H^9AzO^3.HCl$ cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 138° . Le *sulfate* ne cristallise que très lentement. La *picrate* $C^{12}H^9AzO^3.C^6H^3(AzO^3)^3OH$, insoluble dans l'alcool, forme un précipité jaune, cristallisable dans l'alcool absolu bouillant, en lamelles dorées.

Py-1-quinoléyléthylène $C^9H^6Az-CH=CH^2$. — C'est une huile qu'on obtient en ajoutant le produit d'addition à une solution bouillante de carbonate potassique, puis distillant avec la vapeur d'eau. Son rendement est faible et sa purification difficile, mais on obtient facilement son *chloroplatinate* et son *chloraure* purs. Le premier $(C^{11}H^{10}Az)^2PtCl^6 + 4H^2O$ cristallise dans l'acide chlorhydrique dilué en aiguilles orangées, fusibles à 187° . Le second $C^{11}H^{10}AzAuCl^4$, peu soluble, cristallise en longues aiguilles et fond à 158° .

Le bromhydrate quinoléylebromopropionique se dissout dans l'ammoniaque aqueuse en excès; après quelques heures il se dépose des cristaux étoilés, incolores, de *py-1-quinoléyle-β-lactamide* $C^9H^6Az-CH(OH)-CH^2.COAzH^2$, qui fond à $151-152^\circ$. Le même produit se forme par l'action de AzH^3 sur la lactone.

Acide py-1-quinoléine-β-lactique. — On obtient son *chlorhydrate* $C^9H^6Az.CH(OH)-CH^2.CO^2H.HCl$ en faisant bouillir l'acide avec la quantité théorique de HCl . Le sel se dépose, par évaporation sur l'acide sulfurique, en prismes incolores, fusibles à $187-188^\circ$. Le chloroplatinate $(C^{12}H^{12}O^3Az)^2PtCl^6$ cristallise en prismes orangés, fusibles à 218° en se décomposant. Le *quinoléyle-β-lactate de sodium* $C^{12}H^{10}NaO^3Az$ cristallise dans l'alcool sous forme d'une poudre blanche. Le *sel d'argent* $C^{12}H^{10}AzO^3Ag$ est un précipité volumineux. Décomposé par H^2S , il fournit l'acide libre $C^{12}H^{11}AzO^3$ qui cristallise dans l'alcool méthylique en prismes volumineux, fusibles à 176° . Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther acétique, insoluble dans le chloroforme, la ligroïne, le sulfure de carbone et la benzine. Son *éther méthylique* $C^{12}H^{10}(CH^3)AzO^3$ cristallise dans la benzine, par addition de ligroïne, en grands prismes transparents; il fond à 62° .

ED. W.

Recherches sur la narcotine; W. ROSER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 311 à 326, et t. **247**, p. 167 à 177). — Dans la première partie de son mémoire, l'auteur s'occupe de l'action de l'iode en solution alcoolique sur la narcotine. Les produits sont, outre l'acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$, le triiodure de méthyltarconium $C^{11}H^9AzO^3CH^3I^3$, déjà obtenu par M. Joergensen et son dérivé iodé $C^{11}H^8IAzO^3CH^3I^3$. Ces produits correspondent à celui que

M. de Gerichten a préparé en traitant la bromotarconine par l'iode de méthyle (t. 28, p. 649).

Pour préparer ces produits, on fait bouillir la narcotine dissoute dans vingt fois son poids d'alcool, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, avec une quantité d'iode correspondant à l'équation :



On ajoute l'iode en deux fois : d'abord les deux tiers, puis le reste. Après dix heures d'ébullition, la solution laisse déposer les periodures en belles aiguilles par le refroidissement. En les arrosant d'eau et les traitant par H^2S , on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, les iodures de méthyltarconium et de méthyl-iodotarconium.

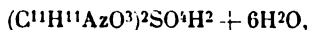
L'*iodure de méthyl-iodotarconium* $C^{11}H^8IAzO^3.CH^3I$ est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant. Il cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles jaunes ou en prismes courts brillants et dichroïques. Le *periodure* correspondant, qui s'obtient par addition d'iode, est peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique ; il cristallise en aiguilles foncées, fusibles à 171° .

Chlorure de méthyl-iodotarconium $C^{11}H^8IAzO^3.CH^3Cl + H^2O$, beaucoup plus soluble que l'iodure, se produit par l'action de $AgCl$ sur ce dernier ; il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes. Sa solution n'est pas précipitée par les alcalis. Le chlorure platinique en précipite un *chloroplatinate* cristallin. Le *chloraure* cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes ; le *chloromercure* en longues aiguilles incolores. Le chlorure ne peut être privé de son eau sans décomposition. Chauffé à 180° , il est converti en une poudre rouge-grenat, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles orangées. C'est l'*iodotarconine* $C^{11}H^8IAzO^3 + H^2O$; elle perd son eau à 120° .

Iodure de méthyltarconium $C^{11}H^8AzO^3.CH^3I$. — Il cristallise en faisceaux de longues aiguilles jaunes. Le *periodure* correspondant cristallise en longues aiguilles d'un rouge brun, fusibles à 160° . L'hydrate et les sels correspondants ont été étudiés par M. Jørgensen. Le chlorure, très soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool éthéré en fines aiguilles jaunâtres. Lorsqu'on chauffe ce chlorure avec de l'acide chlorhydrique concentré à $140-150^\circ$, il perd du chlorure de méthyle et fournit le *chlorhydrate de tarconine* $C^{11}H^8AzO^3.HCl$, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais cristallisant dans l'acide chlorhydrique, avec $1\frac{1}{2}H^2O$. Le chloropla-

tinat est amorphe et soluble dans l'eau chaude. La base libre est un précipité presque noir.

Acide méthyltarconique $C^{11}H^{11}AzO^3$. — Il se forme, lorsqu'on fait bouillir vivement la solution d'hydrate de méthyltarconium (action de Ag^2O sur le chlorure); il y a en même temps dégagement d'aldéhyde formique. Cet acide est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique étendu, d'où l'ammoniaque le précipite sans le redissoudre. Il est soluble dans les alcalis et dans les acides minéraux; l'acide carbonique le précipite de sa solution alcaline. Le *chlorhydrate d'acide méthyltarconique* est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il cristallise dans HCl en excès en fines aiguilles blanches. Le *sulfate neutre*



se dépose en petits cristaux par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse; il perd son eau à 120° . Avec un excès d'acide sulfurique, on obtient le sel acide $C^{11}H^{11}AzO^3 \cdot SO^4H^2 + 3H^2O$, qui cristallise en petits prismes incolores.

Bromure de méthylbromiotarconium $C^{11}H^8BrAzO^3 \cdot CH^3Br + H^2O$. — Lorsqu'on agite une solution de chlorure de méthyltarconium avec de l'eau de brome, il se dépose un perbromure jaune en flocons cristallins, fusible à 165° , cristallisable dans l'acide acétique en tables quadrangulaires d'un jaune d'or et renfermant $C^{11}H^8BrAzO^3 \cdot CH^3Br \cdot Br^2$; l'ébullition avec l'alcool ou l'action de H^2S lui enlèvent Br^2 . Le bromure de méthyltarconium cristallise en aiguilles jaunes ou en prismes aplatis, devenant anhydres à 110° . Digéré avec AgCl, ce bromure fournit le *chlorure de méthylbromotarconium* $C^{11}H^8BrAzO^3 \cdot CH^3Cl$, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et cristallisant en fines aiguilles. Le chloroplatinate, le chloraurate et le chloromercurate cristallisent dans l'eau bouillante.

Acide méthylbromotarconique $C^{11}H^{10}BrAzO^3$. — Ce composé, déjà signalé par M. de Gerichten, se produit par l'action de Ag^2O sur le bromure ci-dessus; en faisant ensuite bouillir la solution avec de la baryte, le sel barytique se sépare à l'état cristallin.

Dans la seconde partie de son mémoire, l'auteur s'occupe de la transformation de la narcotine en une base ammoniée, l'hydrate de méthylnarcotine, qui se convertit en une nouvelle base, la pseudonarcéine. L'iodure de méthylnarcotine se produit par fixation de l'iodure de méthyle sur la narcotine. C'est une huile épaisse, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, qui est convertie en

chlorure par AgCl. Ce chlorure cristallise de sa solution concentrée en un amas de fines aiguilles. Le *chloroplatinate*



est un précipité cristallin; le chloraurate cristallise dans l'alcool faible en petites aiguilles jaunes. La solution de chlorure n'est pas précipitée par l'ammoniaque; mais la soude en sépare une combinaison soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, qui constitue évidemment l'*hydrate* correspondant; mais cet hydrate est très instable, car il se transforme après peu de temps au contact de l'eau en *pseudonarcéine* $C^{23}H^{33}AzO^{11}$ ou $C^{23}H^{27}AzO^8 + 3H^2O$.

Cette base est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; elle cristallise en aiguilles feutrées brillantes qui fondent vers 175°. Elle perd $3H^2O$ à 100°. A 140-150°, elle se décompose en dégageant des bases à odeur de méthylamine. L'iode la colore en bleu; le chlore et l'ammoniaque en rouge; elle se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur brune, qui vire au violet quand on chauffe. Elle est soluble dans les alcalis et précipitable par CO^2 ; elle forme avec les acides des sels bien caractérisés. Le *sulfate* $(C^{23}H^{27}AzO^8)^2SO^4H^2 + 2H^2O$ cristallise en aiguilles concentriques. Le *chlorhydrate* $C^{23}H^{27}AzO^8.HCl + 3H^2O$, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en fines aiguilles ou en cristaux prismatiques. Le *chloroplatinate* est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'acide chlorhydrique en petits prismes aplatis. Le *chloraurate* cristallise de sa solution alcoolique étendue d'eau en aiguilles orangées, fusibles à 130°.

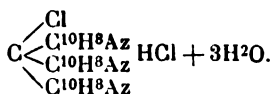
Hydrate d'éthyl narcotium et ses sels. — L'iodure, obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur la narcotine, est une huile épaisse peu soluble. Le bromure est soluble dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que le chlorure, qui n'a pas été obtenu cristallisé. La soude sépare de sa solution l'hydrate, qui se transforme spontanément en *pseudohomonarcéine* $C^{24}H^{29}AzO^8 + 3H^2O$, base plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que la pseudonarcéine, insoluble dans l'éther, soluble dans les alcalis d'où elle est précipitée par CO^2 . Elle cristallise en fines aiguilles perdant $3H^2O$ à 100° et fondant vers 173°. Elle est colorée en bleu par l'iode. Ses sels sont solubles. Le *chloroplatinate* $(C^{24}H^{29}AzO^8.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise en petites aiguilles jaunes.

La pseudonarcéine ressemble tout à fait à la narcéine; seulement, abstraction faite de l'eau de cristallisation, la narcéine renferme $C^{23}H^{29}AzO^9$ et non $C^{23}H^{27}AzO^8$; elle fond à 165°. ED. W.

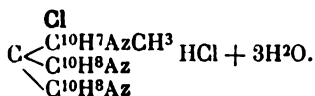
Sur le bleu d'aldéhyde; L. GATTERMANN et G. WICHMANN (*D. ch. G.*, t. 32, p. 227). — Le bleu d'aldéhyde s'obtient, comme on le sait, par l'action de l'aldéhyde sur la fuchsine ou par l'action de l'alcool, de l'acétone, de l'alcool méthylique, etc., sur la fuchsine, en présence de chlorure de zinc ou de sels métalliques acides. Cette matière colorante peu stable se transforme, sous l'action de l'hyposulfite de sodium, en un vert plus stable, connu dans l'industrie sous les noms de *vert d'Usèbe*, *vert d'aldéhyde* ou *vert d'aniline*. Les auteurs ont cherché à établir la constitution de ces matières colorantes, peu étudiées jusqu'ici à ce point de vue. D'après leurs expériences, le bleu d'aldéhyde s'obtient le mieux en ajoutant 20 grammes de paraldéhyde à un mélange bien refroidi de 10 grammes de pararosaniline, 25 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 16 grammes d'eau, en laissant digérer pendant vingt-quatre heures. Le produit de la réaction se dissout dans l'eau en bleu pur et fournit à l'analyse, après avoir été purifié, les chiffres suivants : C = 65,46 0/0; H = 6,89; Az = 7,55; Cl = 11,87; H²O = 9,49.

Le bleu d'aldéhyde, traité en tube scellé par l'acide chlorhydrique concentré, donne des produits qui n'ont pas pu être analysés; soumis à la distillation sèche, il fournit un dérivé de la quinoléine, probablement une *triquinaldine*, dont le picrate (C¹⁰H⁹Az)³ + 2C⁶H³OH(AzO²)³ a été analysé.

Il est probable, d'après les auteurs que le bleu d'aldéhyde est le *chlorhydrate d'un triquinaldyl-carbinol*



Lorsqu'on fait agir la paraldéhyde sur la rosaniline à froid, mais sans acide chlorhydrique, on obtient une matière colorante bleue qui, dans ses propriétés générales, est analogue au bleu dont il vient d'être question, mais qui s'en distingue par sa formule de constitution en ce qu'il renferme un reste de diméthylquinoléine au lieu d'un reste de quinaldine



Ce bleu, soumis à la distillation sèche, donne une odeur intense de quinoléine et de la triquinaldine.

Les auteurs n'ont pas réussi à transformer leur bleu d'aldéhyde en matière colorante verte ; ils en concluent que le bleu n'est pas la substance dont dérive le vert. Ce dernier se forme par contre au moyen d'une seconde matière colorante bleue, qui accompagne le bleu d'aldéhyde et qui est plus soluble que celui-ci dans l'eau salée.

Lorsqu'on ajoute un alcali à la solution du vert d'aldéhyde, il se précipite une base en flocons vert clair, soluble dans l'alcool. Cette base se décompose par la chaleur en dégageant en même temps l'odeur des combinaisons sulfurées et de la quinaléine ; le vert d'aldéhyde est probablement un dérivé thioné de la quinaléine.

Le bleu d'aldéhyde présente des caractères qui le font apprécier pour la coloration de certaines préparations microscopiques.

F. R.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Perfectionnement dans la fabrication du chlorate de potassium ; J. HAMMILL (*Journal of the society of chemical Industry*, t. 8, p. 168). — On sait que dans la fabrication du chlorate de potassium par double décomposition entre le chlorate de calcium et le chlorure de potassium, on ne retire par cristallisation que 76 à 77 0/0 environ du chlorate formé, le reste est retenu dans les eaux-mères avec le chlorure de calcium.

Le chlorate de potassium étant moins soluble à froid qu'à chaud, les rendements sont plus forts dans la fabrication en hiver qu'en été. Partant de ce fait, l'auteur, en collaboration avec MM. Vylde et Auer, eut l'idée de refroidir artificiellement les liquides dans le but d'en retirer une plus grande quantité de chlorate. Les essais faits au laboratoire, puis en grand dans l'usine de la Widnes Alkali Company, furent très satisfaisants, et le procédé fut breveté.

Cependant, pour réussir, il faut opérer sur des liquides amenés à un degré convenable de concentration. C'est qu'en effet, lorsque les solutions de chlorate sont très concentrées, le chlorure de calcium cristallise en même temps que le chlorate ; on évite cet inconvénient en prenant des solutions plus étendues.

Ainsi, dans des eaux-mères marquant :

82°	Twaddle, le chlorure de calcium commence à crist. à environ	36° F.
80°	—	30°
75°	—	11°
74°	—	8°
72°	—	— 10°
70°	on ne trouve pas de chlorure de calcium dans les cristaux à — 13° F.	

Il faut donc avoir des liquides à un degré de concentration tel que le chlorure de calcium ne puisse pas cristalliser à la température que l'on veut atteindre. Les eaux-mères marquant 72° Tw. peuvent être refroidies sans inconvénient au-dessous de 0°.

L'inventeur emploie pour cela deux réservoirs dans lesquels on peut placer les liquides provenant du travail d'une semaine.

Dans ces bacs se trouvent disposés des serpentins en fonte de 3 pouces de diamètre dans lesquels on fait circuler un courant d'un liquide incongelable qui transmet le froid produit par une machine frigorifique. Ces bacs sont disposés de façon à empêcher autant que possible le réchauffement par rayonnement. Un ouvrier agite constamment le liquide.

Lorsque la masse a atteint la température voulue, on cesse d'agiter et on laisse reposer pendant une ou deux heures, puis on décante la liqueur au moyen d'un robinet placé à quelque distance (9 pouces) du fond, et on laisse écouler le reste en ouvrant une soupape placée sur le fond du bac. Comme ces dernières eaux peuvent entraîner des cristaux en suspension, on les fait passer sur des filtres en toile disposés convenablement.

Le liquide filtré peut être traité dans des stills par l'acide chlorhydrique, qui met en liberté le chlore du chlorate qu'il retient; mais, comme il est à basse température, on peut d'abord l'utiliser pour refroidir le deuxième bac en le faisant circuler dans le serpentin.

Les cristaux égouttés sont enlevés de la cuve et essorés à la turbine; ainsi obtenus, ils sont aussi purs que les cristaux de premier jet dans le procédé ordinaire. Voici, d'après l'auteur, leur composition :

	Cristaux obtenus par refroidissement artificiel.	Cristaux de la 1 ^{re} cristallisation du procédé ordinaire.
Chlorate de potassium.....	86.40 %	85.16 %
Chlorure de potassium.....	2.37	1.73
Chlorure de calcium.....	0.89	3.16
Eau.....	7.80	8.96
Matières insolubles.....	2.00	0.60
	99.46	99.61

Purifiés par une nouvelle cristallisation, ces cristaux donnent du chlorate tout à fait pur à 99,98 0/0 de ClO_3K .

L'auteur a suivi de près la fabrication du chlorate de potassium par l'ancien procédé. Il donne un tableau montrant la quantité de chlorate de potassium restant dans l'eau-mère des cristaux, prise chaque jour, depuis le deuxième jusqu'au quatorzième. Deux autres tableaux donnent le résumé de ses expériences sur les liquides refroidis artificiellement.

Il fait ressortir ensuite les avantages de son procédé. Il montre que par son système on diminue notablement l'importance du matériel. Dans les usines, en effet, on abandonne à la cristallisation les liquides pendant dix à quatorze jours, ce qui nécessite un nombre considérable de bacs. En outre, les rendements sont beaucoup plus élevés.

Dans l'ancien procédé on perd 23,97 0/0 du chlorate formé.

En refroidissant à 10°F ., la perte est réduite à 12,88 0/0. Dans les installations définitives, on pourra refroidir à -10°F ., et alors on ne perdra plus que 10 grammes de chlorate par litre, ce qui fait une perte de 9,46 0/0 et un rendement de 90,56 0/0 au lieu 76,03 0/0, c'est-à-dire une augmentation de 14,5 0/0, soit $1/7$.

Cependant, l'application du nouveau procédé nécessite quelques appareils supplémentaires. Il faut d'abord une machine frigorifique plus ou moins puissante suivant l'importance de la fabrication.

Pour une production de 10 tonnes de chlorate par semaine, il faut une machine pouvant fournir 6 tonnes de glace par jour; pour 8 tonnes, une machine de 5 tonnes, et pour 5 tonnes, une machine de 4 tonnes par jour. Il faut en outre des bacs avec serpentín.

L'auteur estime que l'installation de son procédé dans une usine produisant 10 tonnes de chlorate par semaine ne coûterait pas plus de 30,000 francs. Il montre, par un calcul très simple, que ce nouveau mode de traitement amènerait une augmentation dans les frais de 105 francs par semaine, mais le rendement serait supérieur de 1,500 kilogrammes, ce qui représente au total un bénéfice assez important.

A. et P. B.

Sur la préparation de l'acétate de plomb à l'aide de plomb métallique (*Deutsche Industrie Zeitung*, 1889. p. 6). — Jusqu'ici, on a admis que le mode de préparation le plus économique de l'acétate de plomb consistait à traiter la litharge par l'acide acétique. Si, en effet, on cherche à réaliser l'oxydation du plomb aux dépens de l'air, en présence d'acide acétique, les

pertes en acide compensent et au delà le prix moins élevé du plomb relativement à la litharge.

D'après un brevet récent de M. J. Löwe, on arrive à d'excellents résultats en opérant de la manière suivante :

On attaque le plomb en lames minces par de l'acide acétique à 40 0/0 additionné de la quantité nécessaire d'acide nitrique pour transformer tout le plomb en oxyde. La dissolution s'effectue avec un léger dégagement de chaleur, les vapeurs qui se dégagent refluent dans le réservoir au moyen d'un réfrigérant approprié. — Le liquide obtenu ne renferme pas de nitrate de plomb. Il suffit de l'évaporer légèrement pour l'amener à cristallisation. G. DE B.

Préparation de l'eau oxygénée chimiquement pure au moyen de l'eau oxygénée commerciale ; (*Journal of the Society of Chemical Industry*, t. 7, p. 640). — L'eau oxygénée qu'on trouve dans le commerce renferme toujours une certaine quantité d'impuretés provenant des produits employés dans la fabrication. Ce sont surtout des traces d'acide chlorhydrique, d'acides sulfurique, phosphorique, fluosilicique, d'alumine, de chaux, de magnésie, de baryte, de fer, etc.

Ces impuretés rendent l'eau oxygénée très altérable, et, pour éviter sa décomposition, on l'additionne généralement d'une petite quantité d'acide. Mais cet excès d'acide peut gêner pour certains usages, notamment quand on veut l'employer comme antiseptique. Il faut alors de l'eau oxygénée tout à fait pure.

Pour la préparer au moyen du produit commercial, on ajoute à celui-ci environ 0,25 0/0 d'une solution sirupeuse d'acide phosphorique (pur autant que possible) afin de précipiter le fer, le cuivre, le manganèse, etc. La petite quantité d'acide libre est éliminée par l'addition d'eau de baryte qu'on ajoute avec précaution de façon à éviter d'en mettre un excès qui se précipiterait à l'état de bioxyde de baryum.

On décante alors le liquide clair et on y ajoute un excès d'eau de baryte ; il se précipite du bioxyde de baryum hydraté qu'on recueille sur filtre et qu'on lave.

Le bioxyde de baryum pur ainsi préparé est délayé dans de l'eau, et on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique à 10-12 0/0 jusqu'à ce que la liqueur soit faiblement acide. On sature alors exactement par l'eau de baryte très étendue ; on laisse déposer le sulfate de baryum et on décante le liquide clair.

L'eau oxygénée pure ainsi préparée est très stable.

A. et P.-B.

Influence du silicium sur les propriétés de la fonte et de l'acier (II); T. TURNER (*Chem. Soc.*, t. 52, p. 844). — L'auteur continue ses essais (*Ibid.*, t. 51, p. 129, *Bull.*, 3^e série, t. 1, p. 213) sur ce sujet. Voici ses conclusions : la fonte contenant plus de 0,5 0/0 de silicium (avec environ 0,5 0/0 de manganèse) se lamine bien et se soude bien à elle-même. Au-dessous de 0,15 0/0, le silicium ne paraît pas avoir d'influence bien marquée ; au-dessus de 0,15 0/0, la ténacité augmente, la ductilité diminue, et on voit le silicium agir dans le même sens que le carbone, mais assez irrégulièrement.

L. B.

Sur l'essai du verre au moyen des réactions colorées; F. MYLIUS (*D. ch. G.*, t. 22, p. 310). — On voit souvent, dans les laboratoires, des réactifs colorés conservés dans des flacons de verre, changer de couleur à la longue, par exemple tournesol, phtaléine, hématoxyline, etc. Ce fait provient de ce que le verre se dédouble à la surface en alcalis libres et en silicates plus acides ; l'alcali fait alors virer la teinte du réactif. On peut mettre à profit ce phénomène pour apprécier le plus ou moins de résistance des verres à l'action des liquides ; on emploiera donc, en vue de cet essai important dans la pratique, toute réaction très sensible caractéristique des substances alcalines.

Ainsi on peut se servir d'une solution d'amidon colorée en bleu par une trace d'iode et constater sa décoloration.

Ou bien on ajoute une solution d'iode dans l'eau pure à une solution d'empois, et on décolore la liqueur bleue par une trace d'un sel d'argent en solution très étendue. Une trace d'alcali ajoutée au mélange fait réapparaître la teinte bleue ; on peut donc se servir de cette réaction pour l'essai des verres. Voir pour l'explication de ce fait paradoxal une note antérieure de l'auteur (*D. ch. G.*, t. 20, p. 688 ; *Bull.*, t. 48, p. 461) qui a démontré que la coloration bleue ne peut exister en l'absence d'acide iodhydrique ou d'un iodure.

Ces réactions sont très sensibles, mais elles ont l'inconvénient que, étant donnée la surface d'un verre, on ne voit pas ainsi quels sont les points de celle-ci qui ont subi une attaque. Le moyen suivant est exempt de ce reproche ; il consiste à mettre le verre en contact avec une solution éthérée d'éosine, ou mieux d'iodéosine (tétra-iodofluorescéine). On fait dissoudre 0^{re},1 d'iodéosine dans 100 centimètres cubes d'éther saturé d'eau. Cette solution est rouge-pourpre et transparente ; mais les alcalis donnent un précipité rouge d'éosinate. Si donc on laisse pendant vingt-quatre

heures la solution d'éosine en contact avec une surface de verre partout où celle-ci sera attaquée, il apparaîtra un enduit rouge insoluble dans l'éther (mais soluble dans l'eau). Si le verre est plombé, l'enduit est partiellement insoluble dans l'eau, à cause de la formation d'éosinate de plomb.

L. B.

Sur l'essai pharmaceutique du carbonate de potassium; E. BOELLIG (*Arch. d. Pharm.*, 3^e série, t. 26, p. 541). M. Marquart a annoncé (*Ibid.*, avril 1888) que le nitrate d'argent précipite le carbonate de potassium en blanc au-dessous de 17°, et en gris au-dessus de cette température. L'auteur fait remarquer que ce n'est pas un affaire de température, mais que la couleur du précipité dépend des proportions relatives des deux sels. Si le carbonate de potassium est en excès (et, de plus, exempt de bicarbonate), le précipité est un carbonate basique d'argent d'un gris plus ou moins foncé. Si le sel d'argent est en excès, ou bien, dans le cas contraire, si le carbonate renferme du bicarbonate, le précipité est du carbonate d'argent neutre, de couleur blanche (jaune clair si les solutions sont concentrées). On peut ainsi reconnaître la présence du bicarbonate dans le carbonate de potassium.

L. B.

Sur l'emploi du sel d'antimoine dans la teinture du coton; H. LANGE (*Deutsche Industrie Zeitung*, 1889, p. 76). — On trouve depuis quelque temps dans le commerce un produit destiné à remplacer l'émétique, et qui présente la composition correspondant à la formule $\text{SbF}_3(\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4$. L'emploi de ce sel est très avantageux, surtout pour les couleurs mode, car, pour les nuances fines, on obtient, avec l'émétique, des teintes légèrement différentes — généralement un peu plus vives.

Le prix moins élevé du fluorure double et sa facile solubilité dans l'eau lui assurent une place importante dans tous les ateliers de teinture du coton.

G. DE B.

Sur le carbone libre des goudrons de houille; H. KOEHLER (*Dingler's polyt. Journ.*, t. 320, p. 233). — I. *Formation et nature du carbone libre des goudrons.* — On sait qu'en épuisant le goudron par un dissolvant approprié, il reste un corps charbonneux d'un noir brun, qui constitue le carbone — dit *carbone libre* du goudron de houille. Ce corps renferme en moyenne 91 0/0 de carbone, 3 0/0 d'hydrogène et 0.412 0/0 de cendres. Il s'est formé aux dépens des hydrocarbures de distil-

lation, sous l'influence de la température élevée des parois de la cornue, et non par entraînement mécanique des poussières charbonneuses. Ce dernier phénomène ne joue qu'un rôle effacé dans la distillation, ce qui est prouvé, du reste, par la faible teneur en cendres du carbone libre des goudrons. Dans la fabrication du gaz d'éclairage, on obtient, en hiver, des goudrons plus chargés en carbone libre que les goudrons d'été, ce qui s'explique par la marche forcée des appareils distillatoires servant à la production du gaz.

II. Rapports entre les propriétés du goudron et sa teneur en carbone libre. — Le carbone libre augmente considérablement la densité des goudrons. Ainsi, tandis qu'un goudron renfermant 23.75 0/0 de carbone libre a une densité de 1.22, cette densité s'abaisse à 1.18 pour une teneur en carbone de 15.7 0/0, et à 1.15 pour une teneur de 12.42 0/0.

Naturellement, la teneur plus ou moins grande en huiles légères influe également sur la densité des goudrons.

De plus, la viscosité du goudron dépend surtout de la teneur en carbone.

III. Influence de la teneur en carbone libre sur la distillation des goudrons. — Là où l'influence du carbone libre se fait le plus sentir, c'est dans la distillation. En effet, plus un goudron renferme de carbone libre, plus il a de tendance à déborder lors de la distillation. A ce point de vue, l'influence de la teneur en carbone est autrement importante que celle de l'eau. L'auteur a démontré ce fait de la manière suivante : A deux échantillons de 1 kilogramme d'un même goudron on ajoute 100 grammes d'eau d'un côté et 100 grammes de noir de fumée de l'autre. Tandis que la distillation de goudron aqueux s'opère sans difficultés, quoique avec de violents soubresauts, il est impossible de distiller le goudron additionné de noir de fumée sans que la masse déborde.

La présence du carbone libre dans le goudron offre encore un autre inconvénient. Lorsqu'on laisse reposer le résidu de la distillation (brai) dans les cornues avant de laisser écouler le brai, — ce que l'on fait toujours à cause des dangers d'incendie, — une certaine quantité de carbone se dépose au fond de la chaudière et ne tarde pas à former une croûte, qui présente tous les inconvénients remarqués dans les chaudières entartrées. De plus, il arrive souvent que le robinet d'évacuation est obstrué par la masse solide.

IV. Résumé. — Au point de vue de la valeur des goudrons, la

présence d'une quantité plus ou moins grande de carbone libre est un des facteurs les plus importants.

Si C représente la teneur en carbone du brai, c celle du goudron, le rendement en brai en est donné par la formule

$$R = \frac{100c}{C}.$$

Si on admet pour

$$\begin{aligned} C &= 28 \% \text{ (chiffre moyen),} \\ c &= 16 \qquad \qquad \qquad - \end{aligned}$$

on trouve

$$R = \frac{100 \times 16}{28} = 57 \%.$$

Or, ce chiffre est parfaitement d'accord avec les rendements observés dans la pratique. Pour se rendre compte de la valeur du goudron au point de vue du rendement en huiles, il est donc indispensable de déterminer la teneur en carbone libre du goudron, ce qui évite une distillation d'essai qui, ne pouvant s'effectuer que sur 100 — 500 kilogrammes de matières, n'est pas toujours possible.

G. DE B.

Analyse du phénol commercial et des poudres phéniquées ; R. WILLIAMS (*Journal of the Society of chemical Industry*, t. 2, p. 826). — Le produit que l'on trouve dans le commerce sous le nom de phénol ne contient souvent qu'une très petite quantité de ce composé. C'est surtout un mélange des homologues supérieurs du phénol, dans lequel domine le crésol, lequel du reste a les mêmes propriétés antiseptiques que le phénol. Il est donc important de pouvoir analyser ces produits, et, dans ce but, il est bon de suivre toujours la même méthode ; de cette façon, quand même elle ne serait pas parfaite, on a néanmoins des résultats comparables. Voici celle que recommande l'auteur :

Parmi les déterminations les plus importantes à faire se trouvent la densité, le point d'ébullition et la distillation fractionnée du produit (sur une même quantité, 50 grammes environ) avec examen des propriétés des diverses portions obtenues dans cette rectification.

La densité du produit commercial varie de 1,04 à 1,05. Pour doser les huiles neutres de goudron, c'est-à-dire les carbures que renferme l'échantillon, on agite dans un tube gradué un volume connu du produit avec deux fois son volume d'une solution de soude caustique à 10 0/0. En l'absence d'huiles neutres, les deux liquides se mélangent et on obtient une solution claire ; si l'échan-

tillon en renferme, on estime leur quantité par le volume du liquide insoluble dans la lessive alcaline. La teneur en eau est très variable avec les échantillons, et sa détermination exacte présente quelques difficultés.

La méthode, qui consiste à agiter dans un tube gradué un volume déterminé de l'échantillon avec une solution saturée de sel marin et à déterminer ensuite la diminution de volume que subit la couche de phénol, n'est pas exacte. On a aussi proposé, pour doser l'eau, d'agiter le produit avec trois fois son volume de benzine ; quand il n'y a pas d'eau, la solution reste claire ; mais on a constaté que la solution peut rester claire même en présence d'une certaine quantité d'eau, jusqu'à 4 0/0.

Par distillation, on obtient des résultats plus exacts. On distille 50 centimètres cubes du produit, on recueille les premières portions dans un tube gradué et on mesure l'eau qu'elles renferment.

L'acide phénique commercial peut aussi contenir de l'hydrogène sulfuré qu'on dose facilement à l'état de sulfure de plomb.

Les poudres phéniquées sont généralement des mélanges de phénol et de silice ou de corps analogues sans action sur l'acide phénique. C'est par distillation qu'on dose le plus souvent le phénol qu'elles contiennent ; cependant l'auteur recommande la méthode suivante : On prend 30 grammes de l'échantillon et on y ajoute 150 centimètres cubes d'alcool fort ; on fait digérer une à deux heures, en agitant fréquemment, et on filtre le liquide. On place les deux tiers de la liqueur dans une capsule de porcelaine, on y ajoute 15 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 10 0/0, et on chauffe la liqueur alcaline de façon à chasser complètement l'alcool. On transvase le résidu dans un long tube étroit de 50 centimètres cubes divisé en 500 divisions. Si la solution alcaline est trouble, on la filtre avant de l'introduire dans le tube. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et on sature le liquide de sel marin. On agite bien, on laisse déposer et on lit le volume de l'huile qui s'est séparée. Comme la densité du phénol varie de 1,04 à 1,05, on ajoute un vingtième au volume ; le nombre ainsi obtenu indique le poids de phénol contenu dans 100 parties de la poudre.

On examine en outre, comme précédemment, l'huile séparée pour s'assurer qu'elle ne renferme pas de carbures. A. et P.-B.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide acétique ; J.-E. JOHNSON-JOHNSON, Stratford (Eng. Pat. 13336. — On purifie l'acide brut, obtenu par décomposition

de l'acétate de calcium au moyen de l'acide sulfurique, ou le soumettant à l'action d'un agent oxydant énergique employé en quantité convenable. On se sert pour cela de l'acide chromique ou d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Il est quelquefois nécessaire pour obtenir l'acide acétique tout à fait pur de répéter plusieurs fois ce traitement. On distille dans un appareil à rectifier, de façon à séparer les premières et les dernières portions. Le cœur de la distillation est ensuite distillé en présence d'une faible quantité de carbonate de sodium. En distillant cet acide sur de l'acide sulfurique concentré, on obtient l'acide acétique cristallisable.

Les réservoirs et appareils distillatoires employés par l'auteur sont garnis intérieurement d'un revêtement en briques réfractaires, scellées au moyen d'un mortier formé de silice gâchée dans une solution concentrée de silicate de soude. Ces briques, avant d'être employées, sont recouvertes du même enduit et séchées.

A. et P. B.

Nouveau procédé d'application des couleurs de primuline en teinture et en impression ; C. DREYFUS, Manchester (*Eng. Pat.* 9280, 26 juin 1888). — Les couleurs dérivées de la primuline (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 1, p. 234) peuvent être employées, non seulement en teinture, mais aussi en impression. Le rouge, notamment, qu'on forme en teinture directement sur la fibre, est remarquable par sa grande solidité. Cependant ces matières colorantes étant insolubles, on ne peut pas les appliquer directement, il faut d'abord les rendre solubles. L'auteur indique pour cela le procédé suivant qu'il a fait breveter en Angleterre.

La primuline est dissoute dans l'eau ; la solution, rendue légèrement acide, est traitée par l'acide nitreux ; on obtient ainsi le composé diazoïque qu'on verse dans une solution alcaline de β -naphтол. La matière colorante rouge, ainsi obtenue, est recueillie sur filtre, lavée, pressée et séchée. On la rend soluble en la chauffant à 100° en autoclave, ou à l'appareil à reflux, avec deux fois et demie son poids de bisulfite de sodium à 50° Tw. On filtre la liqueur et on la précipite par une solution saturée de sel marin ; on obtient ainsi une poudre jaune, très soluble dans l'eau, qu'on peut employer en teinture et en impression, et qui donne le rouge par l'action des alcalis caustiques. On peut préparer de même le marron et l'orangé en employant, au lieu du β -naphтол, l' α -naphтол et la résorcine.

A. et P. B.

Composition de la graisse d'Ucuhuba; Ed. VALENTA (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 3).— Cette graisse, extraite par pression à chaud des graines du *Myristica becuhiba* Humb, qui croît au Brésil, est décrite par Schædler (*Technologie der Fette und Oele*, p. 604) sous le nom de graisse de Becuhiba, et par Tschirch (*Jahresb.* 1887, p. 1184) sous le nom de Ucuhuba.

C'est une matière grasse, solide, d'un brun jaunâtre, assez dure et possédant une odeur aromatique assez agréable due à la présence d'huiles étherées, qu'on peut entraîner, en même temps qu'une petite quantité d'acides gras volatils, en traitant la graisse par un courant de vapeur d'eau. Elle fond à 39°, et si on la chauffe à une température plus élevée, elle prend une odeur désagréable.

La graisse, purifiée par un courant de vapeur d'eau, fournit à l'analyse : 93,4 0/0 d'acides gras, dont 8,8 0/0 d'acides gras libres.

Les acides gras, obtenus par saponification de la graisse au moyen de la soude alcoolique, fondent à 46°; ils fixent 9,5 0/0 d'iode, et 1 gramme se combine à 219-220 millimètres cubes de potasse.

Ces acides gras, traités par l'alcool, laissent comme résidu une matière brune, résineuse, soluble dans l'éther, le chloroforme, et possédant une odeur aromatique rappelant celle du baume du Pérou; on sépare aussi par l'alcool une petite quantité de cire végétale, ainsi qu'une matière colorante brune.

La solution alcoolique des acides gras, soumise au refroidissement, laisse déposer des cristaux qui, après purification, fondent à 53°,5; ils ne fixent pas d'iode, et 1 gramme se combine à 245-245,4 millimètres cubes de potasse : c'est de l'acide myristique. L'eau-mère de ces cristaux, soumise à la précipitation fractionnée par l'acétate de magnésium, donne une petite quantité d'acide myristique et de l'acide oléique.

Le mélange des acides gras qu'on extrait de cette graisse est ainsi composé :

Acide myristique, résine, cire, etc.....	89,40 0/0
Acide oléique.....	10,54

La graisse d'Ucuhuba contient donc une forte proportion d'acides gras solides, et serait une excellente matière pour la stéarinerie.

A. et P.-B.

Sur la graisse du Yorkshire; George H. HURST (*Journal of the Society of chemical Industry*, t. 8, p. 90). — Le lavage et l'ensimage de la laine exigent une grande quantité de savon et d'huile. Autrefois les eaux de lavage et les bains d'ensi-

mage étaient rejetés, après avoir été employés, dans les cours d'eau, où ils devenaient une cause d'infection. Aujourd'hui on épure presque partout ces eaux savonneuses dans l'usine même ; on y ajoute un excès d'acide et on sépare ainsi une graisse qui est utilisée pour la fabrication des savons ou autrement.

Ces eaux sont amenées dans de grands bassins et additionnées d'une quantité convenable d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique ; on agite fortement et on laisse reposer. Il se sépare un magma complexe formé surtout de matière grasse, qui se rassemble à la surface et qu'on jette sur des filtres en toile, où il s'égoutte.

Ce magma est introduit dans des sacs et soumis à l'action de la presse, légèrement d'abord pour faire écouler la plus grande partie de l'eau qu'il renferme, puis plus fortement en chauffant les presses par une circulation de vapeur. Une grande partie de la matière grasse est ainsi séparée ; on la désigne en Angleterre sous le nom de « Yorkshire grease » (1), et il reste dans les sacs une matière solide que l'on peut utiliser comme engrais.

La graisse ainsi obtenue par pression est d'un brun plus ou moins foncé ; elle fond à basse température, généralement vers 44° C. ; sa densité varie à 15°,5 C. de 0,939 à 0,957. On l'emploie quelquefois à l'état brut pour la fabrication des savons, mais ordinairement on la distille comme on le verra plus loin. Traitée par la potasse ou la soude, elle se saponifie, mais incomplètement, et le savon n'est qu'en partie soluble dans l'eau. Elle contient des acides gras libres, des acides gras neutres, des graisses non saponifiables, de l'eau et des matières minérales. La quantité d'acides gras libres varie suivant les échantillons ; la matière grasse non saponifiable provient surtout de la graisse enlevée à la laine et renferme de la cholestérine.

Voici l'analyse de quatre échantillons de cette graisse :

Densité à 15°,5 C.	I 0,9391.	II 0,9417.	III »	IV 0,9370.
Eau	0,98 %	1,33 %	1,21 %	0,94 %
Acides gras.....	18,61	21,25	21,15	26,43
Huile neutre.....	68,62	58,25	30,02	16,86
Graisse non saponifiable.....	11,68	13,83	14,44	53,77
Cendres	0,11	0,11	0,18	traces
	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) En France, on la désigne sous le nom de suintine ou graisse du suint.

A l'état brut, elle est surtout employée comme huile de graissage.

La distillation de cette graisse se fait dans de vastes chaudières en fonte (semblables à celles que l'on emploie en stéarinerie et pour la distillation des goudrons) en communication avec des condenseurs spéciaux. Elles sont chauffées par un foyer spécial, et, en outre, on peut faire circuler dans l'appareil un courant de vapeur surchauffée; on facilite ainsi la distillation et on obtient des produits plus beaux.

Les appareils ont environ 4,500 litres de capacité, et on y charge jusqu'à quatre tonnes de graisse. Au début, on chauffe la masse de façon à chasser l'eau qu'elle renferme; ceci exige dix à seize heures, puis on introduit la vapeur surchauffée qu'on fait passer jusqu'à la fin de l'opération.

On obtient quelquefois au début une petite quantité d'huile légère (spirit oil), puis la matière grasse distille. C'est une huile d'un jaune pâle, qui se prend par refroidissement en une masse jaune. La distillation de ce produit dure de vingt à vingt-quatre heures; il passe ensuite une huile verte. Au bout de trente-six heures, l'opération est terminée; on arrête le feu et on vide le goudron qui reste dans l'appareil.

Cette première distillation fournit :

Eau et pertes	20.76 %
Huile légère (spirit oil)	4.10
Graisse.....	45.54
Huile verte.....	15.47
Goudron.....	14.13
	100.00

La graisse ainsi obtenue peut être séparée par pression en deux parties : une partie liquide, huileuse, et une partie solide. Généralement on la distille une seconde fois, et on obtient ainsi 96 0/0 d'une graisse de meilleure qualité, moins colorée, et 4 0/0 de goudron plus liquide que le précédent.

Cette graisse est abandonnée à elle-même dans des tonneaux, et on la maintient ainsi à une température de 21° C. pendant plusieurs heures; de cette façon, la partie solide se sépare sous forme de grains, ce qui facilite la pression.

Quelquefois, au lieu de presser le produit, on laisse d'abord égoutter les cristaux sur des plaques inclinées; l'huile ainsi séparée est de meilleure qualité que celle obtenue par pression.

La masse est alors introduite dans des sacs en toile qui sont

empilés dans une presse hydraulique, où on les soumet progressivement, pendant six heures, à une pression allant jusqu'à 3 tonnes par pouce carré. On obtient ainsi 66 0/0 d'oléine et 34 0/0 d'une stéarine qui reste sous forme d'un gâteau solide.

L'oléine est souvent trouble, mais on la clarifie par décantation et filtration (1).

L'auteur donne ensuite la composition et les propriétés des produits ainsi obtenus de la graisse du Yorkshire.

L'huile légère (spirit oil) a une densité de 0,794 à 15°,5 C.; elle commence à bouillir à 150° C, et 66 0/0 distillent régulièrement à 240° C.; la température s'élève ensuite rapidement. Elle contient peu d'acides gras libres, 4,2 0/0 en acide oléique.

L'acide nitrique n'a pas d'action sur elle; l'acide sulfurique la colore en brun, et les alcalis se combinent seulement aux acides libres qu'elle contient.

Les graisses sont d'une couleur jaune pâle et granuleuses. Leur composition varie un peu, suivant qu'elles ont subi une ou deux distillations :

	Graisse distillée une fois.	Graisse distillée deux fois.
Eau	0.98	1.04
Acides gras libres.....	63.12	66.56
Matière non saponifiable.....	12.88	13.24
Huile neutre.....	23.02	19.16
	100.00	100.00

On voit que la graisse distillée deux fois contient plus d'acides gras libres et de matières non saponifiables que la graisse distillée une fois. Ceci provient sans doute de ce que, dans la distillation, on détruit une portion des huiles neutres qui donnent ainsi des acides gras et des hydrocarbures.

L'oléine, que l'on appelle aussi « huile de laine », a une couleur jaune pâle; cette coloration est due surtout à la présence du fer qui provient des presses. Sa composition est très variable; elle contient environ 50 0/0 d'acides gras libres (évalués en acide oléique), 35 0/0 de matières non saponifiables et 15 0/0 de produits neutres.

Sa densité à 15°,5 C. est de 0,898 à 0,909. Elle sert principalement pour l'ensimage des laines.

(1) Les procédés d'extraction et de traitement des graisses de laine que décrit l'auteur sont appliqués depuis de nombreuses années dans quelques usines du nord de la France, notamment au peignage Isaac Holden et fils, à Croix, près Roubaix.

A et P. B.

La stéarine est dure, jaune pâle, d'un toucher gras. Son point de fusion varie de 48° C. à 57° C., et elle contient environ 80 0/0 d'acides gras libres.

L'acidité a été ici estimée en acide stéarique, mais l'auteur pense que cette graisse renferme des acides gras plus élevés que l'acide stéarique (1).

La stéarine donne avec la soude un mauvais savon, peu soluble dans l'eau, gélatineux, et dont il est très difficile d'extraire par l'éther les huiles neutres qu'il renferme.

On peut facilement mélanger à cette stéarine 25 0/0 de paraffine qui reste très bien incorporée dans le savon que fournit ce mélange. Aussi est-elle assez recherchée pour la préparation de ce produit employé comme apprêt et encollage.

Le goudron, résidu de la distillation, est employé dans la fabrication des cartons et papiers goudronnés.

A. et P. B.

(1) Nous avons en effet signalé il y a quelques années (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1884, t. 42, p. 201) la présence dans cette graisse du suint d'acides gras cireux, tels que l'acide cérolique et aussi d'alcools gras, tels que l'alcool cérylique, etc.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON

642-31

2

3

4

5

6

2-HR⁵ USE⁶

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

[illegible]

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

FORM NO. DD5, 3m, 12/80

BERKELEY, CA 94720

